

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

PAR

Georges CARAYOL

Ingénieur chimiste E. F. T.

1^{re} THÈSE. — QUELQUES APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES
MESURES DE TENSION SUPERFICIELLE.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 Juillet 1941, devant la Commission d'Examen

MM. MEUNIER, *Président.*
LEMARCHANDS, *Assesseurs.*
AUMERAS —

LYON
BOSC Frères M. & L. RIOU
IMPRIMEURS-ÉDITEURS
42, Quai Gailleton, 42

1941

**QUELQUES APPLICATIONS INDUSTRIELLES
DES
MESURES DE TENSION SUPERFICIELLE**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554210_0095

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(MENTION SCIENCES)

PAR

Georges CARAYOL

Ingénieur chimiste E. F. T.

1^{re} THÈSE. — QUELQUES APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES
MESURES DE TENSION SUPERFICIELLE.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 Juillet 1941, devant la Commission d'Examen

MM. MEUNIER, *Président.*

LEMARCHANDS, *Assesseurs.*

AUMERAS

LYON

BOSC Frères M. & L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

42, Quai Gailleton, 42

1941

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DOUIN, *, ☿, ☿ I., *Botanique*.

Assesseur

M. CARDOT, *, ☿ I.

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON, *, ☿, ☿ I., ☿.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, C. *, ☿ I.
RIGOLLOT, *, ☿ I.
COUTURIER, *, ☿ I., ☿.

DULAC, *, ☿ I.
VANEY, *, ☿ I., ☿.
ROMAN, *, ☿ I.
MEUNIER, O. *, ☿ I.,

Professeurs

MM. SIRE, *, ☿ I., ☿, *Mécanique rationnelle et appliquée*.
CARDOT, *, ☿ I., *Physiologie générale*.
LOCQUIN, *, ☿ I., *Chimie générale*.
LONGCHAMBON, *, ☿, ☿ I., ☿, *Minéralogie*.
DOUIN, *, ☿, ☿ I., *Botanique*.
DÉJARDIN, *, ☿ I., *Physique générale*.
SOLLAUD, ☿ I., *Zoologie*.
THIBAUD, ☿ A., *Physique expérimentale*.
LEMARCHANDS, *, ☿ I., *Chimie minérale*.
EYRAUD, ☿ I., *Calcul différentiel et intégral*.
THORAL, ☿ A., *Géologie*.
FROMAGEOT, ☿ I., *Chimie biologique*.
AUMÉRAS, ☿ I., *Chimie physique*.
DŒUVRE, ☿ I., *Chimie organique*.

Maîtres de conférences et chargés de cours

MM. PRETTRE, *Chimie minérale*.
KÜHNER, *Botanique*.
MM. BERNARD, *Zoologie*.

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, *Astronomie et Physique supérieure*.
VIRET, ☿ I., *Etude des roches*.
TRONCHET, ☿ A., *Botanique*.
MAYET, *, ☿ I., ☿, *Anthropologie*.
PELOSSE, ☿ I., *Sériciculture*.
COLONGE, ☿ A., *Chimie générale*.

Secrétaire

M. ROUX, ☿ A.



A MES PARENTS

En témoignage de ma vive reconnaissance.

A MON MAITRE

MONSIEUR L. MEUNIER

Professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Lyon
Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle
Directeur de l'Ecole Française de Tannerie
Officier de la Légion d'Honneur

Hommage de profond respect et
de très vive reconnaissance.

QUELQUES APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES MESURES DE TENSION SUPERFICIELLE

AVANT-PROPOS

L'emploi des méthodes physiques, dans l'industrie, pour suivre la marche des opérations chimiques, tend à se développer de plus en plus depuis quelques années.

Ces méthodes présentent, en effet, l'avantage sur les méthodes chimiques, d'être beaucoup plus rapides.

De ce fait, le nombre des déterminations peut être multiplié, ce qui permet de contrôler facilement le développement, dans le temps, d'une opération.

Parmi les déterminations physiques mises ainsi en œuvre dans l'industrie, celles relatives à la tension superficielle n'avaient pas, jusqu'à présent, été utilisées couramment dans les services de contrôle.

Nous avons voulu nous rendre compte, par quelques exemples, du parti qui pouvait en être tiré et nous avons choisi trois cas particuliers se rapportant :

- 1° à l'étude des extraits tanniques ;
- 2° à la fabrication des résines synthétiques formol-phénol ;

3° à l'étude des solutions de gélatine.

Nous nous proposons d'ailleurs de multiplier ultérieurement les exemples, étant persuadé que, dans certains d'entre eux, la détermination de la tension superficielle peut rendre des services indiscutables.

Qu'il me soit permis de remercier M. le Professeur Meunier, animateur infatigable de mes recherches, des encouragements bienveillants qu'il m'a prodigués au cours de ce travail.

Je tiens également à adresser mes remerciements à MM. Lemonde, de l'Institut de Physique atomique de la Faculté des Sciences de Lyon, Chambard, directeur du Laboratoire de recherches de l'Ecole Française de Tannerie et à M. le Chanoine J. Pinte, directeur du Laboratoire de recherches de la Chambre de Commerce de Roubaix, qui m'ont toujours réservé le meilleur accueil et ne m'ont pas ménagé l'appui de leur grande compétence.

INTRODUCTION

L'existence des phénomènes capillaires qui sont en contradiction avec la théorie des fluides pesants, est connue depuis fort longtemps. L'application de ces phénomènes, donnée par la théorie de Laplace, repose sur l'hypothèse des forces de cohésion. Celles-ci sont des forces d'attraction analogues aux forces newtonniennes s'exerçant entre les molécules du liquide. Une molécule située à l'intérieur du liquide est soumise de toutes parts à des forces d'attraction dont la résultante est nulle.

La même molécule placée à l'extérieur, et près de la surface, subit de la part des molécules du liquide des attractions dont la résultante est normale à la surface et dirigée vers l'intérieur du liquide.

Il faut donc accomplir un certain travail pour faire passer une molécule de l'intérieur du liquide à sa surface libre. Celle-ci s'accroît d'une quantité dS et le travail, qui est proportionnel au nombre des molécules, est alors $dW = A dS$.

Comme il a fallu dépenser du travail dW , l'énergie potentielle de la surface libre s'est accrue de dW , et on est alors conduit à la notion d'énergie superficielle : $W = A S$.

Conformément au principe général d'équilibre, il n'y aura équilibre stable de la surface du liquide que si l'énergie potentielle est minima ; c'est-à-dire, si cette surface a la plus petite valeur possible.

La surface se comporte d'une façon analogue à une membrane tendue.

Si l'on fait une incision dans une membrane tendue uniformément, il faut, pour maintenir la membrane, exercer des forces tangentielles F , normales à la coupure. Si l est la longueur de l'incision, le rapport $F/l = A$ exprime la tension superficielle de la membrane, c'est-à-dire la force exercée sur celle-ci par unité de longueur.

Par analogie, le rapport $A = dW/dS$ est la tension superficielle du liquide.

Mais il n'y a pas identité entre la surface liquide et la membrane tendue, car plus la membrane est tendue, plus A augmente. Au contraire, pour un liquide, A reste invariable quand on augmente sa surface (à condition que la température reste constante, que la nature du liquide ne change pas et que l'épaisseur de la membrane liquide soit supérieure à une certaine limite).

Plus récemment, Langmuir a fait remarquer que les forces d'attraction intermoléculaires sont dues non seulement aux forces de cohésion, mais aussi aux forces d'affinité chimique. Les molécules formant la surface du liquide, ou placées à une interface, sont orientées selon les affinités de leurs groupements.

De nombreuses méthodes de mesures ont été utilisées : tubes capillaires, gouttes, rides, bulles, éti-

rement ou arrachement de lames, de fils, d'anneaux, etc...

On peut les ranger en deux catégories : les méthodes statiques (tubes capillaires, méthodes d'arrachements) et les méthodes dynamiques (comme la méthode des gouttes).

Les valeurs de A obtenues diffèrent parfois avec les méthodes utilisées. La méthode dynamique introduit souvent des phénomènes thermiques : refroidissement ou échauffement, ou perturbation de la surface du liquide. Ceci est particulièrement frappant lors de la mesure de tensions superficielles de solutions renfermant des corps tensio-actifs.

Une solution de savon à 0,25 % donne :

$A = 60$ dynes par cm. par la méthode des gouttes, alors qu'on a

$A = 26$ dynes par cm. par la méthode du tube capillaire.

C'est que, dans la première méthode, l'équilibre de concentration superficielle du corps tensio-actif n'a pu s'effectuer par suite du renouvellement continu de la surface.

Pour l'étude entreprise, il est donc préférable d'éliminer en premier lieu les méthodes dynamiques.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE

Comme nos recherches doivent porter sur des solutions et non sur des liquides purs, le choix de notre appareil de mesure sera tel qu'il nous permettra d'effectuer assez rapidement les mesures de tension superficielle statique, soit sur des solutions simples, soit sur des solutions colloïdales.

D'après Ferguson ⁽¹⁾, trois méthodes seules doivent être retenues dans le cas de la mesure des solutions colloïdales : la méthode des tubes capillaires de Joeger, la méthode basée sur la photographie de grandes bulles d'air produites dans le liquide, toutes deux intéressantes, mais de réalisation difficile, et la méthode de l'arrachement développée par Sondhaus ⁽²⁾, Timberg ⁽³⁾, Weinberg ⁽⁴⁾, et finalement consacré par des appareils dus à Lecomte du Nouy, puis à Thovert et Lemonde.

(1) A. Ferguson. — *Sc. Progress.*, vol. IX, 1914-1915, p. 428.

(2) Sondhaus. — *Pogg. Ann.* (1878), V, VIII, p. 27.

(3) G. Timberg. — *Ann. Phys. und Chim.*, 1887, XXX, 4, p. 454.

(4) B. Weinberg. — 2 f. *Phys. Chim.*, 1902, X, p. 34.

C'est à l'un de ces deux appareils que nous arrêterons notre choix. Ils se prêtent l'un et l'autre à la mesure de la tension superficielle parfaitement statique. Kopaczewski et Jeudrassik ⁽⁵⁾ critiquent pourtant l'emploi de ce principe de mesure. Ces deux auteurs observent des abaissements de tension superficielle assez considérables en mettant en contact un liquide actif avec un solide « inactif », par exemple le papier-filtre. Au cours de notre travail, nous avons pu constater que le papier-filtre contenait une quantité notable de principes tensio-actifs (cellulose plus ou moins dégradée) qui polluaient les liqueurs ; nous avons dû le rejeter, même pour l'essayage des réipients. Kopaczewski et Jeudrassik préconisent l'emploi de la méthode stalagmométrique « qui seule permet de constater la différence réelle et non accidentelle de la tension superficielle entre les liquides divers ».

Dans le cas particulier des solutions colloïdales, cette méthode nous paraît impropre et nous nous sommes arrêtés aux méthodes « par arrachement ».

Etude de l'arrachement d'un film liquide

Gauss a montré que pour augmenter d'une quantité d l'aire de la surface libre d'un liquide, il était néces-

(5) W. Kopaczewski. — *Traité de Biocolloïdologie*, p. 415.

saire de dépenser une quantité de travail dT , telle que l'on ait :

$$dT = \sigma d\omega$$
$$\text{d'où } \sigma = \frac{dT}{d\omega}$$

La grandeur σ a donc, pour dimension, le quotient d'un travail par une surface, ou encore d'une force par une longueur. Ce qui peut s'exprimer dans le système C.G.S. en ergs ou en dynes par centimètre.

Toute force d'arrachement exercée par un système filiforme sur une surface liquide produit une déformation de cette surface et la création d'un film liquide :

1° Si nous regardons au travers de ce film, nous apercevons avant la rupture des stries mouvantes verticales. Ces stries sont dues à un flux continu, dirigé du film vers la surface libre du liquide. La visibilité de ce mouvement peut être attribuée aux variations d'épaisseur de la couche liquide. En effet, les variations de courbure des surfaces du film créent des changements locaux de ses propriétés réfringentes (6).

2° Après rupture du film, il se forme sur l'appareil d'arrachement un chapelet de gouttelettes régulièrement distantes les unes des autres.

Ces deux phénomènes semblent pouvoir se traduire de la façon suivante : premièrement, les molécules superficielles, seules, contribuent par leur cohésion à empêcher la rupture prématurée du film. Les molécules internes, au contraire, n'interviennent certainement pas dans l'effort de la matière liquide con-

(6) G. Duch. — *Thèse*, Faculté des Sciences, Lyon, 1930.

tre la force externe qui tend à les diviser ; elles se laissent entraîner par le faible champ de la pesanteur, en coulant entre les deux faces du film vers la partie inférieure.

La deuxième observation permet d'inférer que, le long de la ligne de rupture, les molécules sont régulièrement distribuées. Elles se rassemblent, après arrachement, de façon uniforme le long du fil. La ligne de déchirure du film peut donc être considérée comme bordée, de part et d'autre, par une rangée de molécules disposées côte à côte qui résistent à l'effort d'arrachement (7).

Du fait du glissement des molécules, il sera opposé à la force d'arrachement deux forces distinctes : la cohésion et la viscosité. Hertz (8) exprime la relation entre la viscosité η et la tension superficielle σ par la formule suivante :

$$\frac{\sigma}{\eta} = \text{const.}$$

Cette relation s'applique pour les liquides purs de viscosité homogène ; elle ne s'applique pas dans le cas des solutions du fait de l'adsorption et, notamment, lorsqu'il s'agit de solutions colloïdales.

En tout cas, la viscosité qui intervient au cours de l'arrachement d'un film liquide n'est pas sans apporter quelques perturbations dans l'étirement de ce film. Nous étudierons plus tard quel est le procédé le plus pratique pour remédier à cet inconvénient.

Le cas particulier de l'arrachement par un système

(7) G. Duhs. — *Loc. cit.*

(8) Hertz (W.). — *Zeit. Electrochem.*, t. 27, 1921, p. 518.

filiforme horizontal donne à Lemonde ⁽⁹⁾ l'occasion de faire quelques observations très intéressantes.

Tout dispositif horizontal, exerçant une traction sur un liquide, présente une force d'étirement, d'abord croissante jusqu'à un maximum, puis décroissante. Cette force fait équilibre, pour chaque hauteur d'étirement du liquide, à une force qui est la somme de deux termes : l'action des forces capillaires et le poids de liquide soulevé.

Les forces capillaires agissent par leur composante verticale et sont donc fonction de l'angle de raccordement des surfaces libres du liquide avec le solide qui provoque l'étirement. Le poids du liquide soulevé représente la partie comprise entre les tangentes verticales menées aux surfaces libres. Il dépend de la hauteur h d'étirement et de l'angle de raccordement. Si h croît, les forces capillaires augmentent jusqu'au raccordement vertical des surfaces libres avec le solide, puis décroissent. Le poids de liquide soulevé croît également et passe lui aussi par un maximum qui se trouve placé un peu après celui des forces capillaires, c'est-à-dire lorsque l'influence de l'angle de raccordement l'emporte sur celle de h , qui continue à croître. Après ce maximum, le poids de liquide soulevé décroît. La somme de ces deux valeurs décroissantes entraîne aussi l'affaiblissement de celle de la force de traction F .

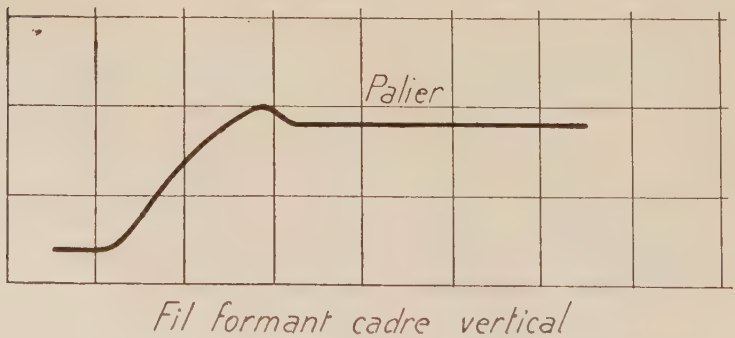
A ce moment-là, la concavité des deux surfaces libres devient telle qu'elle forme une lame mince, de

(9) Lemonde. — *Journal de Physique et le Radium*, déc. 1938, p. 505.

l'ordre de $100\text{ m}\mu$. Le poids du liquide n'intervient plus et la force qui équilibre celle d'étirement est la somme des composantes verticales des forces capillaires et d'un certain poids de liquide adhérent au solide et supportant la lame mince. L'allure de la force, jusqu'alors identique dans le cas de l'anneau et du fil formant trois côtés d'un rectangle, varie alors suivant la forme de l'appareil d'arrachement.

1° Dans le cas du fil formant trois côtés d'un rectangle, le raccordement liquide-solide est vertical avant le maximum de force, puis F décroît jusqu'à un palier. Le début du palier indique la formation d'une lame mince. L'angle de raccordement liquide-solide atteint une valeur très proche de 90° . Lors de l'étirement de la lame mince, la force de traction F reste constante jusqu'à l'arrachement.

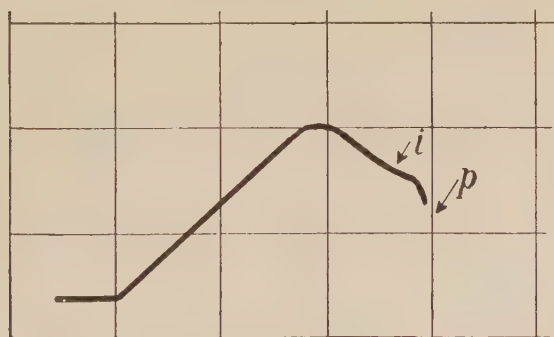
Graphiquement, ce mécanisme peut se représenter par la courbe caractéristique ci-dessous :



2° Dans le cas de l'anneau, le problème est bien plus complexe, les deux surfaces libres formées étant dissymétriques. Le pôle de la surface libre intérieure

dépasse en effet toujours le plan horizontal de la surface libre extérieure. Le raccordement de la surface libre extérieure avec l'anneau est vertical un peu avant le maximum des forces. La concavité des deux surfaces libres s'accroît en raison du poids de la surface libre intérieure et leur rapprochement conduit à la formation d'une lame mince inclinée en forme de tronc de cône renversé qui supporte un certain poids de liquide. Cette inclinaison est donc fonction du rayon de l'anneau et du fil qui le forme.

Dans ces conditions, il est évident que pour obtenir des valeurs exactes de tension superficielle, une série de corrections s'impose. On n'obtient pas, en effet, comme précédemment, un palier, mais une courbe de la forme ci-dessous :



Anneau horizontal

Cette courbe caractéristique, dépourvue de palier après son maximum, décroît sans arrêt et devient même plongeante, un peu avant la rupture de la lame étirée, au niveau du cercle de gorge. C'est au voisinage du point *i* de la caractéristique que la force de

traction se rapproche le plus de la valeur que devrait donner la tension superficielle.

C'est donc une erreur que de mesurer la valeur absolue de la tension superficielle par la tension exercée au moment de l'arrachement. Suivant la nature du liquide, cet arrachement sera obtenu avant ou après i .

Dans ce cas, une correction s'impose.

Si l'on veut utiliser un facteur de correction, il faut rechercher la position du maximum de force sans produire l'arrachement.

Influence de l'adsorption superficielle sur l'étirement d'un film liquide

Dans le cas de solutions colloïdales sensibles à l'adsorption de surface, certains auteurs, opérant par la méthode d'arrachement, constatent avec l'augmentation de la concentration de ces solutions un abaissement de la tension superficielle. Cette chute de tension atteint un certain minimum, qui est suivi d'une augmentation.

Ce fait fut signalé en particulier par Kopaczewski ⁽¹⁰⁾ et par Horn ⁽¹¹⁾. Cet auteur, pour une solution de tanin, donne les chiffres suivants :

(10) Kopaczewski. — *Traité de Biocolloïdologie* (1931).

(11) Horn. — *D. W. Amer. Journ. Pharmacy*, C. 98, 1926, p. 53.

Concentration de tanin en Gr. %	Tension superficielle en dynes/cm.
61,5	58,8
30,7	48,8
7,7	41,6
3,1	45,7
0,31	59
0,031	75,4

De ces chiffres, Horn conclut que les variations de la tension superficielle ne se manifestent pas normalement lorsqu'on fait varier la concentration.

Ces premiers résultats nous apparaissaient singuliers, bien qu'ils aient été confirmés par Radič (1). Cet auteur attribue ces perturbations à l'existence d'une petite pellicule (Häutchen) à la surface du liquide.

Nous avons voulu vérifier à nouveau cette particularité et, pour cela, nous avons opéré de la façon suivante :

Nous avons préparé des solutions de tanin de bois de Quebracho de concentrations croissantes. Après un repos des solutions de deux heures dans des cristallisoirs identiques et contenant le même volume de liquide, nous avons mesuré la tension superficielle. Les chiffres que nous avons obtenus sont les suivants :

(1) Y. Radič. — « Ueber die nach verschiedenen Methoden erhaltenen werte der Oberflächenspannung mehrerer pflanzlicher gerbstofflösungen ». Darmstadt, 1930.

Concentration de tanin en Gr. %	Tension superficielle en dynes/cm.
0,01	67,2
0,08	66,4
0,20	64,3
1,00	65,5
5,00	68

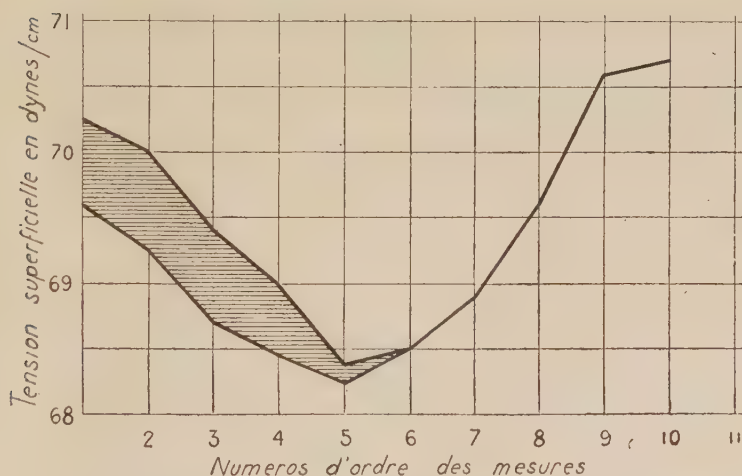
Nos résultats sont donc en accord avec ceux de Horn et de Radič. Si, comme Radič le présume, il y a formation d'une petite pellicule, elle peut provenir d'une oxydation, ou d'une fermentation, ou, enfin, d'une adsorption.

1° Nous avons effectué de nombreux essais dans une atmosphère d'azote et avons toujours retrouvé le phénomène avec la même intensité. Donc, pas d'oxydation.

2° Nos solutions étaient fraîchement préparées et conservées en glacière à 2° C. Le temps de repos dans les cristallisoirs ne pouvait être suffisant pour qu'un mycélium puisse se développer et former une membrane cohérente.

3° A de telles concentrations, on peut donc admettre qu'une adsorption rapide des molécules se produit en surface, et même qu'il y ait formation d'une couche monomoléculaire solide de molécules orientées perpendiculairement à la surface. Cela ne nous fournit pas toutefois une explication claire d'un minimum de tension à une certaine concentration, à moins d'admettre que le mode d'orientation des molécules est variable avec la concentration.

Remarque I. — Nous avons voulu nous rendre compte des variations qui se manifestaient lorsque l'on effectuait des mesures successives sur une même solution assez sensible à l'adsorption superficielle. Pour cela, dans des cristallisoirs, nous avons laissé reposer durant deux heures des prélèvements de 15 cc. d'une solution à 5 % de tanin de bois de Quebracho. Sur chaque cristallisoir, une série de onze mesures consécutives a été exécutée ; pour chacune de ces mesures, nous prenions bien soin d'observer des durées d'arrachement identiques. Les résultats trouvés sont schématisés par la courbe ci-dessous.



Ce graphique nous suggère plusieurs remarques :

1° Malgré toutes les précautions que nous avons prises pour rendre le plus possible les mesures des séries consécutives identiques entre elles, des écarts importants se manifestent dans les débuts de la courbe (les auteurs qui nous ont précédés trouvent

des divergences de résultats encore plus marquées). Ces écarts laissent prévoir que dans la première partie de la courbe, il se manifeste une perturbation variable d'une série à l'autre plus vraisemblablement due à la viscosité superficielle du liquide accrue par l'adsorption.

2° Il est assez difficile d'expliquer l'existence d'un minimum vers la 5^e mesure de chaque série.

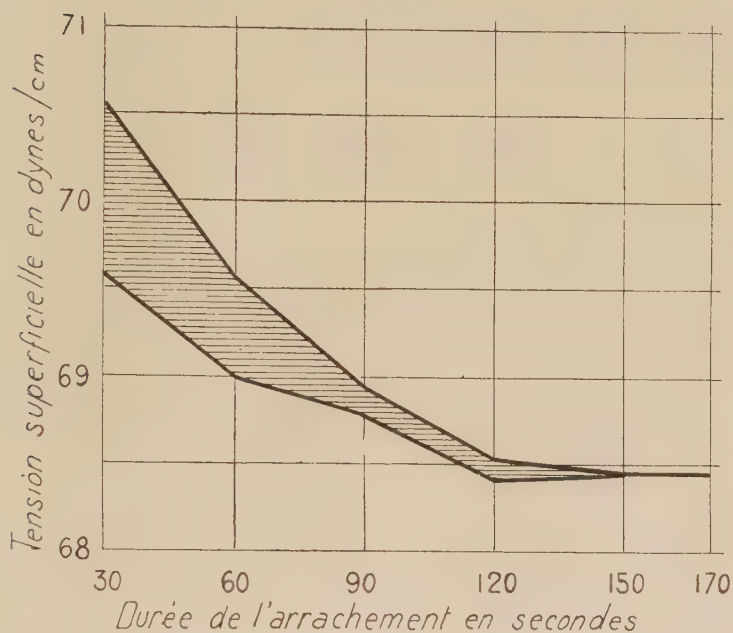
Il est possible que la première partie descendante de la courbe corresponde à une période pendant laquelle la couche superficielle d'adsorption n'est pas rompue, mais simplement désorientée, cette désorientation croissant avec le nombre des mesures.

Puis, à partir de la 5^e mesure, la couche superficielle commence à se rompre et la 2^e partie de la courbe monte progressivement jusqu'à atteindre la valeur de la tension superficielle dynamique qui correspond à la tension d'un liquide homogène dans toute sa masse.

Remarque II. — Pour nous rendre compte de l'influence de la durée de l'étirement du film sur la valeur de la tension qu'il fournit, nous avons réparti dans sept cristallisoirs la solution d'extrait tannant à 5 % qui nous a précédemment servi et pour chaque mesure, nous avons fait varier le temps de l'arrachement.

Les résultats exprimés graphiquement nous ont donné la courbe ci-dessous :

Ce graphique nous semble présenter encore plus d'intérêt que le précédent. Il fait apparaître de façon très nette l'influence de la durée de l'arrachement.



Pour des durées d'étirement du film liquide relativement longues, le liquide soulevé entre les deux surfaces du film a le temps de s'écouler librement, ce qui permet au film d'être en état constant d'équilibre pendant toute l'opération. Il est d'autre part remarquable de constater la concordance à peu près exacte des minima des deux courbes ci-dessus.

L'influence du phénomène de viscosité superficielle dans les solutions avait été remarquée par plusieurs auteurs et c'est à lui qu'il faut attribuer, proba-

blement, les nombreuses erreurs et divergences de résultats qui jusqu'ici se sont rencontrées dans l'étude de la tension superficielle des solutions colloïdales. La mesure de cette viscosité superficielle a même été entreprise par Lecomte du Nouy, qui a créé à cet effet un appareil.

CHAPITRE II

METHODE GENERALE DE TRAVAIL

Nous avons étudié le mécanisme de l'étirement d'un film liquide et vu les avantages et les inconvénients qu'il pouvait présenter suivant l'appareil d'arrachement. D'après ces observations, il apparaît que le système filiforme de Thovert et Lemonde — film formant les trois côtés d'un rectangle — est le système qui permet d'obtenir des résultats les plus proches de la valeur réelle de la tension superficielle.

Ce tensiomètre comporte pourtant un petit inconvénient qui, pour notre travail, nous a incité à choisir plutôt celui de Lecomte du Nouy. Nous tenions à obtenir journellement un nombre de mesures assez considérable et l'appareil de Thovert et Lemonde, de par sa construction, ne nous le permettait pas. Nous avons utilisé avec d'autant moins d'appréhension le système de l'anneau, que dans le cas des solutions colloïdales et d'une tension superficielle statique, il ne peut être question de mesurer la valeur absolue de la tension superficielle du liquide. Les chiffres obtenus sont forcément fonction de la surface

d'adsorption et du volume utilisé pour les mesures ; il est possible de modifier, dans de très larges limites, les valeurs de la tension superficielle en faisant varier

le rapport $\frac{S}{V}$.

Description de l'appareil de Lecomte du Nouy ⁽¹⁾

Cet appareil est essentiellement constitué par un anneau en platine irridié à 10 ou 15 %. Son périmètre de 4 cm. est contrôlé au 1/1.000^e de millimètre près. Le diamètre du fil formant l'anneau est de 0,3 mm. Cet anneau est suspendu à un levier qui est lui-même solidement fixé à un fil de « torsion » accouplé avec l'aiguille d'un cadran gradué en dynes/cm. Le fil de torsion est une simple corde à piano de 0,25 mm. de diamètre ; sa tension est réglée au moyen d'un écrou à vis sans fin. Cette tension doit être telle que la somme des poids du levier et de l'anneau chargé d'une tare de 1 gr. ne produise aucun fléchissement apparent dudit fil, lorsque le levier ne repose pas sur son appui. Les variations normales dues à la température, quoique très faibles, sont corrigées du fait de l'étalonnage.

Sur toute l'étendue du cadran gradué de 0 à 100, les lectures sont proportionnelles aux charges, c'est-à-dire que si sur l'anneau, il y a charge double, le chiffre marqué sur le cadran est aussi double.

(1) Lecomte du Nouy. — « Equilibres superficiels des solutions colloïdales », Masson, 1929.

Technique de nos opérations

ETALONNAGE. —

La formule employée pour l'étalonnage est :

$$\sigma = \frac{m \cdot g}{2 L} \text{ en dynes/cm.}$$

m est le poids exprimé en grammes d'une tare placée sur l'anneau ;

g représente la valeur constante de la gravitation du lieu ;

L traduit la longueur du périmètre de l'anneau en centimètres. On multiplie cette valeur par deux du fait de la formation d'un film extérieur et intérieur à l'anneau, qui crée deux surfaces libres agissantes.

Supposons une tare de 0,700 gr. et un anneau ayant 4 cm. de périmètre, nous aurons :

$$\sigma = \frac{0,700 \times 981}{2 \times 4} = 85,84 \text{ dynes/cm.}$$

Ce nombre représente la force appliquée à l'extrémité du levier. Dans ce cas, pour l'étalonnage, le vernier est mis en coïncidence avec le chiffre 85,84 du cadran ; le levier doit être alors horizontal, sinon on le règle au moyen du petit écrou mobile. On retire ensuite la tare de l'anneau et le vernier est ramené à la position 0. Là encore, le levier doit être horizontal. Si ce n'est pas le cas, on agit sur l'écrou moleté qui commande la torsion du brin neutre du fil et qui

sert à équilibrer l'ensemble. Lorsque ceci est accompli, le réglage précédent avec la tare se trouve détruit et doit être recommencé. Après quelques tâtonnements, on arrive facilement à équilibrer l'ensemble de façon que, dans les deux cas, le vernier étant au zéro sans tare et ensuite à 85,84 avec tare, le bras de levier soit horizontal.

MESURES. —

L'appareil est installé sur un petit chariot qui peut se mouvoir au moyen d'une chaîne sans fin, sur un système de rails. Cette chaîne est entraînée par une roue dentée et une manivelle.

Les liquides à étudier sont contenus dans des cristallisoirs en verre de borosilicate, d'un diamètre intérieur soigneusement contrôlé. Ces cristallisoirs sont placés sur les ouvertures d'une table horizontale. Ces ouvertures, de 6 cm. de diamètre, sont disposées en série tout le long de la table et espacées l'une de l'autre de 2 à 3 cm.

La table est construite de façon que les liquides qu'elle supporte ne subissent aucune vibration extérieure. A cet effet, elle comporte une triple épaisseur de bois contreplaqué et chaque épaisseur repose sur des tampons de caoutchouc-mousse.

L'appareil, sur son chariot, est rendu horizontal au moyen de deux vis calantes. Il est amené à la hauteur des cristallisoirs et, par les orifices de la table, le support mobile du tensiomètre soulève le récipient jusqu'à ce que l'anneau de platine touche le liquide. Comme nous ne cherchons à obtenir que des varia-

tions de tension superficielle et non des valeurs absolues, on doit simultanément, avec le mouvement du vernier, abaisser le plateau mobile qui soutient le liquide. On arrive à maintenir, par ce moyen, le levier en position horizontale, pendant toute la durée de la torsion.

En opérant avec un peu de soin, deux opérateurs différents arrivent à avoir des résultats constants et semblables.

EAU EMPLOYÉE. —

Une eau exempte de toute impureté est absolument indispensable pour l'obtention de résultats constants. Nous faisons nous-mêmes une eau bidistillée avec un appareil composé comme suit :

Nous introduisons dans un ballon calorifugé de six litres, quatre litres d'eau distillée ordinaire contenant en solution 1 gr. de bichromate de potasse et 10 cm³ d'acide sulfurique par litre (2). La vapeur passe tout d'abord dans un rétrogradateur pourvu d'une soupape. Elle va ensuite barboter dans un second ballon contenant une solution saturée de baryte caustique, qui absorbe le gaz carbonique. Ce second ballon, à son tour, est surmonté d'un réfrigérant ascendant pour arrêter les traces de baryte entraînées par la vapeur. A sa sortie, la vapeur d'eau se condense dans un nouveau réfrigérant et se recueille dans un baril de verre. Tout l'appareillage

(2) L'ébullition est régularisée avec 0 gr. 3 de sulfate de baryum par litre.

est constitué en verre de borosilicate. L'eau transvasée dans des bouteilles de cinq litres est siphonnée au fur et à mesure des besoins jusqu'à environ un centimètre de la couche superficielle qui est toujours rejetée.

VERRERIE UTILISÉE. —

Tous nos récipients sont en verre de borosilicate. Ce choix nous est apparu indispensable, en raison du traitement chimique que notre verrerie subit avant chacun de ses emplois.

Les récipients sont plongés, avant toutes opérations, dans une solution saturée de bichromate de soude dans l'acide sulfurique concentré, pendant une durée de dix-huit à vingt heures. Avec un tel traitement, le verre ordinaire, relativement alcalin, ne se passifie pas et peut changer dans de notables proportions le pH des solutions étudiées.

Le verre ainsi nettoyé se mouille très bien, ce qui est nécessaire pour la régularité de nos mesures.

A la sortie du bain de sulfochromique, les cristallisoirs sont introduits, à l'aide de gants de caoutchouc, ou d'une pince, dans des paniers de fil de fer galvanisé préalablement passés à la flamme et pouvant contenir de huit à neuf pièces. Ainsi isolés de tout contact avec un corps pouvant amener des pollutions, les verres sont soumis à un premier lavage à l'eau ordinaire, et ensuite à un copieux rinçage à l'eau bidistillée. Le panier est alors suspendu dans une étuve où les cristallisoirs sont rapidement séchés à l'abri de toute poussière. Pour le refroidissement

et la conservation, ils sont sortis du panier et placés dans une cage de verre.

Les fioles coniques, avant d'être portées sur l'égouttoir en grillage galvanisé, sont essuyées rapidement à l'extérieur afin que les pollutions ne se concentrent pas à leur orifice par égouttage. En négligeant cette précaution, nous avons remarqué que les impuretés pouvaient remonter par capillarité à l'intérieur de la fiole et fausser ainsi les résultats. Nous avons de même constaté que l'égouttage sur le papier filtre provoquait très souvent un abaissement de la tension superficielle des liquides étudiés.



Les pipettes sont conservées dans le mélange sulfochromique et rincées au moment de l'emploi. Elles sont ensuite séchées la pointe dirigée vers le haut dans une étuve électrique. Pour éviter que des traces de salive n'aillent souiller le liquide, nous avons monté un système de pipette éliminant cet inconvénient représenté par la figure ci-dessus.

Préparation et utilisation des solutions

A la suite de nos remarques sur les effets de la viscosité superficielle, nous avons jugé indispensable, avant d'entreprendre l'étude d'une solution, de déter-

miner la concentration maximum pour laquelle cette viscosité ne nous gêne pas.

Chacune de nos mesures dure environ 45 secondes (± 10 secondes) ; en prenant ce chiffre comme base, nous faisons trois mesures avec des durées d'arrachement de 35, 45 et 55 secondes, et en opérant sur des solutions de plus en plus diluées. Lorsque nous obtenons pour ces trois durées d'arrachement une valeur constante, nous estimons être à la concentration opératoire optimum.

Toutes nos solutions sont faites avec des corps purs et dans des conditions de rigoureuse propreté. Par exemple, toute surface de verre affleurée par les doigts et qui, par la suite, peut être mise en contact avec le liquide, est à éliminer.

Pour éviter, dans la préparation des solutions, de trop nombreux transvasements d'eau dans les éprouvettes ou les pipettes, celle-ci est distribuée par une burette graduée soudée directement à un siphon d'eau bidistillée.

Les pesées de produit se font dans des verres de montre nettoyés au mélange sulfochromique.

Les fioles coniques qui contiennent les solutions sont bouchées avec du papier-filtre ou des bouchons de liège recouverts de papier d'étain bien propre pour éviter les évaporations.

Avant tout prélèvement, les solutions doivent être agitées assez longtemps pour désagréger les couches des molécules adsorbées en surface. On prend garde dans ce mouvement de ne pas provoquer la formation de mousses.

Nous effectuons tous nos essais sur 15 cm³ de solution contenue dans un cristalliseur cylindrique de 67 mm. 5 ($\pm$ 0,2). Après la réception du liquide, les cristalliseurs sont recouverts d'un verre de montre et laissés en repos pendant deux heures.

Les résultats trouvés sont rapportés à une température de 18° C. Nous nous sommes servis, pour cela, d'une courbe de correction que nous avons établie pour chaque type de liquide par deux mesures effectuées à 13° et 25 °C. Notre correction était donnée par interpolation.

DEUXIEME PARTIE

APPLICATION DE LA MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE AUX SOLUTIONS TANNANTES VEGETALES

Travaux antérieurs

Quelques rares chercheurs, mais semble-t-il, sans beaucoup de succès, ont fait des mesures de tension superficielle, sur des extraits de matières tannantes végétales.

Salomon ⁽¹⁾ et Meyer donnent les valeurs des tensions superficielles de quelques extraits tannants. H. Kurmeier ⁽²⁾ pense par ce moyen pouvoir caractériser l'extrait de chêne et celui de châtaignier. En 1930, Y. Radic ⁽³⁾, utilisant trois méthodes de mesure différentes, étudie l'influence des divers degrés de peptisation, de la concentration et du relargage sur les valeurs de la tension superficielle d'un certain nombre de tanins.

Les trois méthodes employés par cet auteur consistent en la méthode de Traube (visco-taganomètre),

(1) E.-O. Salomon. — Dissertation. Bonn, 1922.

(2) H. Kurmeier. — Dissertation. Darmstadt, 1928.

(3) Y. Radič. — *Loc. cit.*

des bulles d'air de Cassel et de l'arrachement par un anneau. Les résultats obtenus suivant chacune des trois méthodes nous semblent assez divergents. Radič remarque toutefois l'existence d'une certaine dépendance entre la tension superficielle et la concentration. Avec l'appareil de Traube (stalagmométrie), il observe que la courbe d'une solution d'extrait de chêne et de myrobolam présente un minimum très net à certaines concentrations ; avec les deux autres appareils, ce minimum n'est plus visible. Radič attribue ce fait à la formation d'agréats qui se déposeraient sur les parois du tube capillaire de Traube.

Comme Kurmeier, il remarque les différences de tension superficielle qui existent entre les solutions d'extrait de bois de chêne et de châtaignier. Toujours dans le même ouvrage, on peut lire que « l'activité capillaire diminue avec l'accroissement des particules », c'est-à-dire avec leur pouvoir de diffusion. Cette étude a été réalisée par relargage des solutions avec NaCl et détannisation fractionnée au moyen de l'alumine fibreuse de Wislicenus.

A la suite de ces essais, Radič est amené à conclure que dans une solution tannante, l'activité capillaire des grosses particules est nulle, seuls sont actifs les non-tanins et les petites micelles de tanin.

Par relargage, les tanins précipitent; si à ce relargage on fait suivre un lavage, les petites micelles repassent en solution, tandis que les grosses restent insolubles. Radič constate alors que les solutions ont conservé la même valeur de tension superficielle. Ces phénomènes ne se reproduisent pas toutefois pour toutes les solutions, mais seulement pour celles qui possèdent de grosses micelles comme les liqueurs

d'extract de bois de chêne. Les solutions tannantes à micelles relativement simples, comme celles d'écorce de pin, subissent par détannage à l'alumine fibreuse un affaiblissement marqué de tension qui est irréversible.

Partie expérimentale

Ce travail de Radič n'éclaire qu'assez peu la question de la tension superficielle des matières tannantes. Les résultats qu'il obtient avec les trois méthodes différentes sont, d'autre part, très divergents entre eux et ne peuvent que difficilement permettre de faire ressortir de nettes conclusions.

Si les autres chercheurs ont travaillé plus rationnellement, ils ne donnent pas les indications suffisantes qui permettraient de reproduire leurs résultats.

L'une des causes principales de leurs divergences de vue repose, croyons-nous, dans le fait qu'ils ont utilisé des matières premières obtenues dans des conditions très différentes. Ils se sont servis, notamment, d'extraits dont ils ignoraient le mode exact de préparation. Or, au cours de la concentration des jus dans les évaporateurs, ces extraits sont souvent pollués par l'addition d'« antimousse », ce qui n'est pas sans influencer de façon importante la tension superficielle finale des liquides.

Pour éviter cette source d'erreur, les solutions de tanins employées au cours de notre travail sont faites directement à partir des végétaux eux-mêmes. Ces matières végétales étaient choisies, saines, récoltées

et moulues de fraîche date et conservées à l'abri de l'air et de la lumière.

Le premier point qu'il fallait fixer était le mode opératoire précis de cette extraction ; plus exactement, les proportions convenables eau-matière végétale. De ces conditions dépendent, en effet, la quantité de résidu sec obtenu et surtout, détail plus important, le rapport tanin et non-tanin, le premier s'extrayant en comparaison plus rapidement que le second.

Pour régulariser et éviter le plus possible les phénomènes d'oxydation au cours de l'extraction, nous l'avons effectuée à froid à 18° ($\pm 2^{\circ}$ C.) dans des poudriers bouchés à l'émeri de 1.000 cm³ et contenant 250 cm³ d'eau bidistillée. Ils étaient soumis à une agitation régulière de deux heures.

Pour fixer la quantité de matière végétale à extraire, nous avons préféré utiliser, après quelques essais, une quantité de matière végétale telle que le résidu sec total soit égal à 0,400 gr. % (± 0.020 gr.). Après quelques tâtonnements, nous avons pu déterminer le poids des différentes matières végétales nécessaires pour obtenir de tels résultats.

L'extraction effectuée, les liqueurs sont filtrées sur des filtres de Schott. Par évaporation de 50 cm³ de liquide, nous déterminons la teneur exacte en extrait sec de la matière en solution ; les liqueurs sont alors portées à la concentration désirée pour les besoins de l'expérience et conservées à l'abri de l'air et de la lumière.

Nous avons consigné tous nos résultats dans le tableau ci-dessous.

TANINS	Poids de matières premières extraites exprimées en grammes (4)	TENSIONS SUPERFICIELLES exprimées en dynes/cm. Eau à 18°C = 75,7							
		CONCENTRATION DES SOLUTIONS TANNANTES EN EXTRAIT SEC							
		1/1000	1/1800	1/2000	1/3500	1/5000	1/7000	1/20.000	1/200.000
Quebracho.	15	74,8	75,2	75,7	—	—	—	—	—
Urunday (Cœur) .	32	70,4	73	74,4	75,4	75,5	75,7	—	—
Urunday (aubier).	40	45,5	46,4	47,7	49,8	50,8	52,1	56,5	75,5
Mangrove ..	2,3	72,2	73,4	—	75,3	75,5	75,7	—	—
Mimosa	8	72,3	73,3	—	75,4	75,6	75,7	—	—
Chêne vert.	6,5	70	70,9	—	74,6	75,2	75,4	75,7	—
Chêne blanc (charolais)	12	69,9	71,4	—	75	75,3	75,5	75,7	—
Chêne zeen (Algérie) ..	21	66,3	69,3	71,1	72,6	73,6	74,2	75,7	—
Chataîgnier.	23	71,6	72,7	74,2	75,4	75,7	—	—	—
Valonée	2,8	71	72,4	74,1	75,4	75,7	—	—	—
Trillo	2,3	71,4	73	74,7	75,1	75,5	75,7	—	—
Tara (Maroc) ..	1,8	74,1	74,7	75,1	75,5	75,7	—	—	—
Sumac	3,8	66,3	68	69,5	72,6	74	74,6	75,7	—
Galles de Chine ..	3,5	64,5	66	69,1	74	75,3	75,6	75,7	—
Garouille ..	3	59,9	62	62,1	64,3	66	—	70,4	—
Tanin pur de Merk	—	75,5	—	—	—	—	—	—	—
Tanin pur de Kahl- baum	—	75,1	—	—	—	—	—	—	—

(4) — Ces chiffres ne sont évidemment valables que pour les lots de matière première sur lesquels nous avons opéré.

Toutes ces valeurs de tension superficielle, traduites graphiquement, donnent des courbes à allure parabolique semblable, pour toutes les espèces de tanin.

Dans ce tableau, on constate que deux tanins principalement provoquent un abaissement de tension superficielle vraiment remarquable. Il s'agit des décoctions de racine de Garouille, et surtout de bois d'Urunday. Nous avons cherché s'il n'existait pas dans ces produits des « non-tanins » jusqu'ici non mentionnés.

Nous avons extrait, à chaud, à l'alcool à 90°, 25 grammes d'aubier d'Urunday moulu finement. Par refroidissement, nous avons obtenu un précipité rougeâtre. Ce précipité lavé soigneusement, d'abord à l'alcool, puis à l'éther, nous a donné une matière blanche que l'analyse nous a permis d'identifier comme étant de la saponine. Ce corps se trouve dans les couches les plus externes du tronc dans les proportions de 1,2 % du poids du bois. Cette proportion importante décroît régulièrement de la périphérie vers le bois de cœur où elle n'atteint plus que 0,05 %. Dans la racine de Garouille, nous avons retrouvé de la saponine, mais en proportions notablement plus faibles. Une impureté fortement colorée en rouge, et que nous n'avons pu séparer même avec de l'éther bouillant, a entravé le dosage quantitatif de ce corps.

Parallèlement à ces essais, nous avons mesuré la tension superficielle des solutions de saponine pure dans l'eau à une concentration de 10^{-3} . Nous avons obtenu une valeur de 44,4 dynes/cm., cette valeur est

très proche de celle trouvée dans le cas de l'aubier d'Urunday qui accuse seulement 1,1 dynes/cm. de plus. Ces résultats semblent indiquer que les décoctions d'aubier d'Urunday sont constituées par de la saponine presque à l'état pur.

Il nous a paru intéressant de savoir jusqu'à quel point nous étions capables, avec notre tensiomètre, de déceler ce corps dans la décoction de ce bois. Nous avons obtenu pour des dilutions de l'ordre de 1/200.000, un abaissement encore sensible de la tension superficielle.

Nous avons ensuite étudié les solutions des constituants des non-tanins pris individuellement. Tous ces corps nous ont donné des valeurs très proches de celles obtenues pour l'eau pure. La simplicité de leurs molécules nous laissait d'ailleurs prévoir ces résultats. Pour des solutions de concentration 10^{-3} , nous avons obtenu les chiffres suivants :

Glucose	75,7
Acide gallique	75,7
Acide ellagique	75,5

La fisétine, seule, possédant deux noyaux benzéniques, a marqué une nette tensio-activité et a donné, pour une solution de 10^{-3} , une valeur de 68,3 dynes/cm.

Comme autres corps organiques présents dans les solutions tannantes, on trouve des acides organiques et leurs sels. Nous les avons aussi étudiés. Il nous est apparu, qu'aux concentrations où ces corps se trouvent dans les solutions tannantes normales, ils ne pouvaient avoir qu'une influence très minime sur la

tension superficielle de ces solutions. C'est ainsi qu'une liqueur d'acide acétique tamponnée avec son sel de soude à pH 4,7 abaisse la tension superficielle de l'eau à 74,7 dynes/cm. seulement. Il faut toutefois remarquer que des acides organiques autres que l'acide acétique peuvent exister dans les solutions tannantes ⁽⁵⁾. Ces acides sont des corps homologues dont la tensio-activité croît avec la condensation en carbone. C'est ainsi qu'à pH 3,2, pour des solutions d'acide pur dans l'eau, on obtient :

Acide acétique (C ²)	75,5
Acide lactique (C ³)	75,3
Acide butyrique (C ⁴)	74,1

Ces augmentations de tensio-activité sont toutefois insuffisantes pour expliquer les chutes importantes de tension superficielle constatées pour les différents tanins.

Ayant éliminé les non-tanins, c'est dans la molécule tannante elle-même qu'il nous a semblé utile de rechercher les causes de la tensio-activité des décoctions de bois tannants.

Il nous est apparu que dans une même espèce, et *a fortiori*, comme nous l'avons déjà constaté, entre les différents tanins, les valeurs de tension superficielle pouvaient être très variables.

Nous avons tout spécialement étudié le bois de quebracho.

(5) Il s'agit alors de solutions tannantes industrielles. Dans nos solutions fraîchement préparées, seul l'acide acétique peut être présent en quantité sensible.

Une solution fraîche de tanin de ce bois, à une concentration en extrait sec de 10^{-3} , a été préparée et conservée à l'abri de la lumière dans une atmosphère d'azote. Elle nous a donné une valeur extrêmement proche de celle obtenue pour l'eau, soit 75,5 dynes/cm. Cette même solution a été ensuite portée à l'ébullition sous réfrigérant ascendant en présence d'air et de lumière. Nous avons alors remarqué un abaissement notable de la tension superficielle de cette solution (°). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Temps de l'ébullition en heures	0	5	6	8
Tension superficielle	75,5	69	68,6	67,6

Pour nous convaincre que cet abaissement était dû à une transformation des molécules de tanin, nous avons détannisé deux solutions au moyen d'alumine fibreuse (°). Une des solutions a été portée à l'ébullition pendant six heures, tandis que nous conservions l'autre en glacière. Les filtrats détannisés ont tous les deux marqués au tensiomètre des valeurs très proches de celle de l'eau, soit 75,1 et 75,7 dynes/cm.

Il semble donc bien que les molécules de tanin du

(6) Des essais analogues effectués sur une solution de fisétine nous ont permis de constater un abaissement à peu près semblable.

(7) Alumine fibreuse très active, obtenue au laboratoire de recherches de l'Ecole Française de Tannerie par I. Soueïd.

québracho, en atteignant par polymérisation une certaine grosseur, deviennent plus tensio-actives. Ce phénomène se trouve en accord avec les constatations faites jusqu'à ce jour sur les effets tensio-actifs de la condensation en carbone dans une série de corps homologues.

Dans le même ordre d'idées, nous avons effectué quelques essais en présence d'acides minéraux. Comme Boutaric et Paulette Berthier ⁽⁸⁾ l'ont constaté pour des solutions de saponine, nous avons trouvé que l'addition d'acide chlorhydrique à des solutions tannantes, au lieu d'augmenter la tension superficielle de ces solutions, la diminuait de façon considérable. Nous avons imputé cela à l'effet de condensation que possèdent les acides minéraux vis-à-vis des tanins. Avec une goutte d'HCl concentré et pur dans 15 cc. de solution, nous avons ainsi obtenu un abaissement de 11,5 dynes/cm. L'addition de soude caustique a provoqué des résultats à peu près semblables, quoique moins importants. Mais toute cette question se rattache à un problème de chimie colloïdale et fera l'objet plus loin d'une étude plus approfondie.

De tels résultats montrent les variations importantes de tensio-activité que peut subir une molécule tannante. Il nous semble bien établi qu'il serait imprudent de vouloir déterminer qualitativement chaque tanin par des mesures de tension superficielle. En cela, les différents auteurs ayant procédé jusqu'à

(8) *Bulletin de la Société Chimique de France*, mai 1939, p. 809.

ce jour à des recherches dans ce sens, nous semblent s'être un peu avancés dans leurs affirmations.

Le dernier point qu'il restait à élucider était de savoir si la tensio-activité d'une molécule était en relation quelconque avec son pouvoir tannant. Là encore, nos résultats ont été négatifs. Nous avons mesuré la tension superficielle d'une solution pure d'hydroquinone, conservée à l'abri de la lumière et dans une atmosphère d'azote, et, parallèlement, une autre partie de cette même solution a été exposée au grand jour et à l'air avec quelques traces de soude. Cette dernière solution, qui est la seule à posséder un pouvoir tannant, ne s'est révélée que très légèrement tensio-active et a donné une valeur peu différente de celle de l'eau, soit 75,4 dynes/cm. Ces résultats paraissent bien confirmer que le phénomène de tannage n'a pas de rapport avec la tension superficielle.

Remarque. — Il est généralement admis que le pouvoir moussant d'un corps et sa tension superficielle sont deux fonctions intimement liées. Les expériences qu'il nous a été donné d'observer semblent montrer qu'il n'en est rien.

Deux peaux sont mises en tannage dans une même liqueur d'extrait de châtaignier commercial à 4° B, l'une des deux a subi un prétannage à la quinone. Les deux échantillons sont soumis à une agitation intense dans leur solution de tanin. Après un certain temps, on peut s'apercevoir que le liquide qui contient la peau quinonée produit des mousses très volumineuses ; dans l'autre cas, rien de semblable ne se forme.

Nous avons pris la tension superficielle de ces deux liquides et nous avons obtenu, pour chacune des solutions, les mêmes résultats, soit 64,5 dynes/cm.

Il semble donc bien que la peau non quinonée a adsorbé des matières produisant les mousses sans toucher pour cela à celles qui provoquent un abaissement de tension superficielle.

Voici un autre exemple curieux du phénomène. Nous avons constaté que la tension superficielle d'un liquide résiduaire des sucreries, très riche en matières pectiques, donne lieu à la formation de mousses abondantes et très persistantes ; or, leur tension superficielle est relativement proche de celle de l'eau (73,8 dynes/cm).

Que conclure de ces observations ?

A la suite de constatations analogues, Dubrisay ⁽⁹⁾ écrit : « La formation de la mousse dépend bien de la tension superficielle du liquide, mais cette tension n'est pas le seul facteur influent en l'objet ».

Lemarchands et Le Viet Khoa arrivent aux mêmes conclusions que Dubrisay et disent eux aussi ⁽¹⁰⁾ : « Si l'abaissement de la tension superficielle de l'eau par introduction de savon est l'une des causes de la formation des mousses, elle n'est pas la seule, et d'autres propriétés semblent avoir leur part dans cette formation ».

D'après les deux exemples que nous venons de décrire ci-dessus, il semble que nous puissions séparer encore plus profondément que ne l'ont fait les au-

(9) Dubrisay. — *Mém. Sc. Physiques*, 1929.

(10) *Annales de Chimie analytique*, 1935, p. 5.

teurs précités, les données de tension superficielle et de pouvoir moussant. Nous sommes tentés de penser que si la tension superficielle est un facteur plutôt favorable à la formation des mousses, il n'est pas du tout déterminant. Nous croyons qu'il faut chercher les causes profondes du phénomène dans l'intensité plus ou moins accusée des phénomènes d'adsorption du corps dissous dans les couches superficielles.

Lorsque cette adsorption est très intense, elle communique à la couche superficielle une sorte de squelette servant de charpente aux pellicules minces constitutives de la mousse. Ceci explique pourquoi les solutions colloïdales pour lesquelles le phénomène d'adsorption superficielle est assez marqué, donnent facilement des mousses persistantes.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE LA MARCHE DE LA SULFONATION DU PHENOL ORDINAIRE PAR LA TENSION SUPERFICIELLE

On sait que l'acide sulfurique concentré réagit sur le phénol ordinaire en fixant, par rapport à l'hydroxyle —OH et suivant les conditions expérimentales, un groupement sulfonique en position ortho ou para.

Le premier composé s'obtient quand le milieu réactionnel est à une température inférieure à 10°C . Le dérivé para ne se forme en proportions importantes qu'à des températures avoisinant 100°C .

Par chauffage, le composé ortho peut se transformer plus ou moins complètement en dérivé para.

La sulfonation du phénol à chaud est une réaction équilibrée. En fin d'opération, l'on se trouve toujours en présence d'un mélange formé d'acide paraphénol-sulfonique, d'acide sulfurique, de phénol et d'eau.

Du fait de l'introduction dans la molécule de phénol d'un groupement $\text{—SO}^3\text{H}$ à polarité très accusée, nous avons pensé pouvoir suivre par des mesures appropriées de tension superficielle la marche de cette réaction.

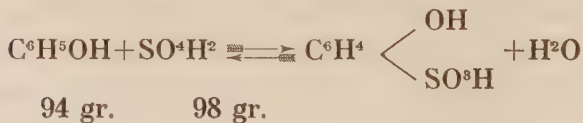
Méthode expérimentale utilisée

Le phénol fondu est versé en mince filet dans un vase de Bohême contenant déjà l'acide sulfurique. L'agitation du mélange est assurée continuellement par un agitateur mécanique et la constance de la température au moyen d'un bain-marie d'acide sulfurique à 100° C.

Afin de suivre les progrès de la sulfonation, nous prélevions de temps en temps un peu de matière qui était portée dans des pèse-filtres tarés avec 4 ou 5 cc. d'eau, pour assurer l'interruption de la réaction.

Pour fixer la concentration optimum à laquelle nous allions travailler, nous avons tout d'abord étudié la viscosité superficielle du liquide. Cela nous a amenés à fixer l'ordre de nos dilutions à 1/70^e. Pour cette grandeur, nous n'étions pas gênés dans nos mesures par des actions moléculaires étrangères à la tension superficielle et, d'autre part, les écarts de tension superficielle obtenus au cours de la sulfonation étaient suffisamment accusés.

Les proportions de phénol et d'acide sulfurique que nous avons utilisées pour obtenir l'acide paraphénol-sulfonique sont celles de l'équation :



Nous avons utilisé l'acide sulfurique à trois concentrations différentes : à 57 %, 76,3 % et 83,4 % de SO^3 . Les trois sulfonations ont eu lieu dans des conditions identiques de température et d'agitation.

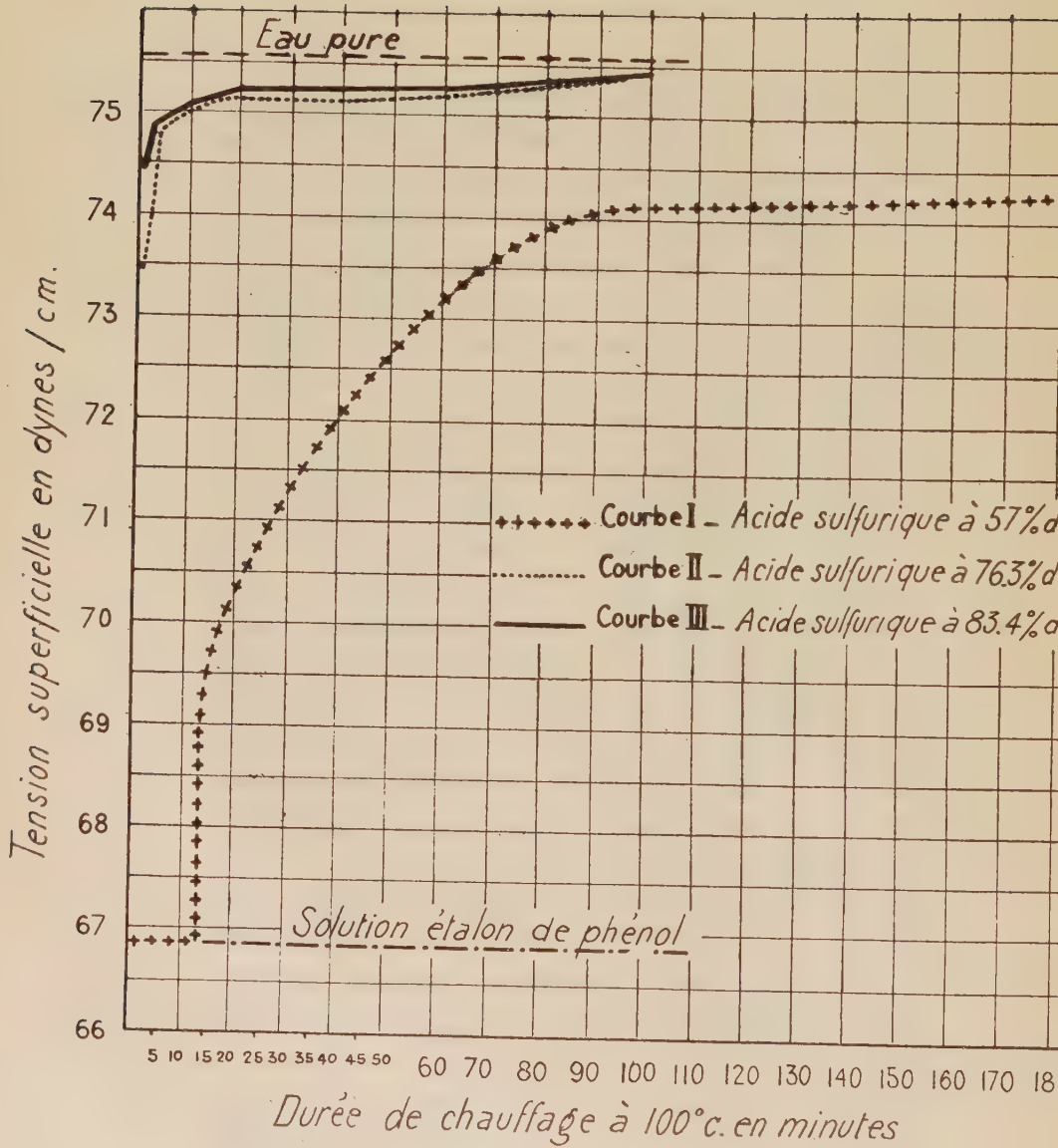
D'autre part, nous avons établi une solution étalon de phénol pur dans l'eau contenant la quantité théorique entrant en combinaison dans 1 gr. du mélange sulfonique. Nous avons donc dissous dans 70 cc. d'eau 0 gr. 489 de phénol.

Les valeurs de tension superficielle obtenues pour les différents prélèvements effectués au cours de la sulfonation sont figurées par les courbes de la figure I.

Le sens général de ces trois courbes fait ressortir nettement la vivacité de la réaction qui se manifeste dès les premiers moments du contact des deux produits. Cette vivacité se constate aussi par une brusque élévation de température, élévation que nous avons observée comme étant proportionnelle à l'augmentation de la tension superficielle. Nous avons de même remarqué, d'ailleurs comme nouvelle confirmation des travaux précédents, que dans les trois cas, la chute de l'acidité libre pouvait se représenter par des courbes à allures paraboliques sensiblement identiques à celles figurées ci-après.

La courbe I représente les résultats obtenus avec un acide à 57 % de SO^3 . A son origine, nous consta-

fig. I



tons une plage. Malgré une agitation et une température soutenues, pendant les treize premières minutes, nous n'avons pu obtenir qu'une émulsion grossière des produits en présence. La valeur de la tension superficielle était alors égale à celle de notre solution type de phénol.

Ce laps de temps écoulé, le liquide devient limpide très rapidement, en 3 ou 4 secondes, et prend une teinte jaune-rosée caractéristique. Les valeurs de tension trouvées progressent alors régulièrement et semblent atteindre un maximum pour un chauffage d'une durée de trois heures environ. Comme l'indique la courbe, la réaction est nettement incomplète. L'analyse nous donne en effet une forte proportion de phénol et d'acide libre. Pour 1 gramme de mélange, nous avons trouvé 0 gr. 150 de phénol et 0 gr. 170 d'acide sulfurique libres.

Les courbes II et III représentent des sulfonations effectuées avec des acides à des concentrations de 76,3 % et 83,4 % de SO^3 .

Une vive élévation de température se manifeste dès l'addition du phénol et le mélange devient instantanément très limpide et coloré. Dans les deux cas, nous avons obtenu, après une minute seulement de contact, une augmentation de tension allant de 66,8 dynes/cm. — valeur de la solution étalon — à 73,5 et 74,5 dynes/cm. Il est évident que la réaction se poursuit beaucoup plus rapidement dans ces deux cas que dans celui de la courbe I. Il est très remarquable, d'autre part, que la valeur de la tension obtenue atteigne celle de l'eau après deux heures à deux heures et demie de chauffage. Ce fait laisse

supposer la fin de la réaction et le rendement élevé de celle-ci. On est en droit d'inférer qu'au point où la valeur de la tension superficielle du mélange est de 75,6 dynes, que :

1° La concentration en phénol libre est inférieure à 1/1.300°. Cette dilution représente la valeur pour laquelle une solution de phénol ne produit plus de tensio-activité pratiquement observable. Ceci semble corroborer les résultats trouvés par l'analyse qui nous a donné une concentration finale en phénol libre de 1/1.400°.

2° Nous pouvons admettre l'hypothèse que la polarité à activité tensio-négative du groupement $\text{—SO}^3\text{H}$ augmente au fur et à mesure de sa combinaison. Autrement dit, le groupement $\text{—SO}^3\text{H}$ « neutralise » la tensio-activité spécifique du groupement —OH .

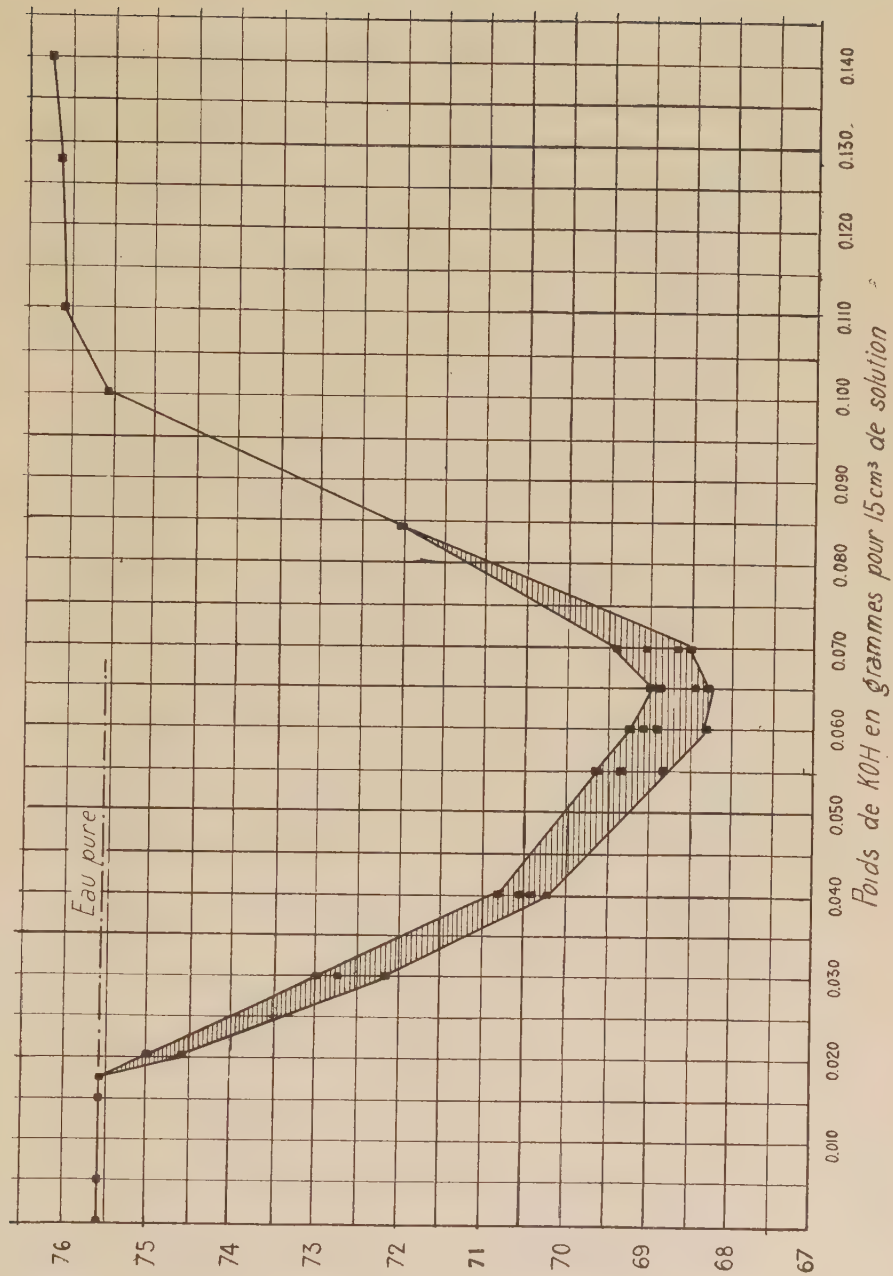
3° L'hydrolyse du dérivé sulfonique est très peu accusée.

Neutralisation du mélange sulfonique par la potasse

L'acidité de la solution d'un mélange sulfonique a été progressivement neutralisée par une liqueur potassique contenant 0 gr. 100 de KOH par centimètre cube.

La courbe de la figure II exprime les tensions mesurées avec une solution d'un mélange sulfonique (mélange du type à 83,4 % de SO^3) au fur et à mesure de sa neutralisation. La dilution des solutions était de 1/70°.

Courbes limites de la neutralisation d'une liqueur sulfonique au $\frac{1}{70}^e$



Cette courbe semble pouvoir s'interpréter de la façon suivante :

La première partie, d'ordonnée constante, représente la neutralisation de l'acide sulfurique libre. L'extrémité de cette plage correspond en effet à la neutralisation théorique de l'acide sulfurique libre trouvé par l'analyse. En ce point-là, nous avons eu formation de sulfate de potasse, mais la molécule d'acide parasulfonique n'a pas encore été touchée.

Ce stade passé, nous nous trouvons en présence d'une brusque chute de la tension superficielle qui paraît correspondre à la neutralisation progressive du groupement $\text{—SO}^3\text{H}$ de la molécule d'acide paraphénolsulfonique. Nous observons un minimum très net qui, là encore, correspond à peu de chose près à la quantité de KOH qui serait nécessaire pour obtenir la formation intégrale du sulfonate. En poursuivant l'addition de liqueur potassique, nous constatons une nouvelle augmentation de la tension. La courbe remonte donc pour s'infléchir ensuite et rester proche de la valeur de la tension superficielle de l'eau.

Nous pensons qu'il s'agit alors de la formation d'un phénate parasulfonate de potasse.

Nous avons voulu contrôler cette hypothèse en étudiant l'influence qu'exerçait une solution de potasse sur une liqueur de phénol.

Par addition de quelques gouttes de la liqueur alcaline, la tension superficielle du liquide a nettement augmenté quoique dans de plus faibles proportions.

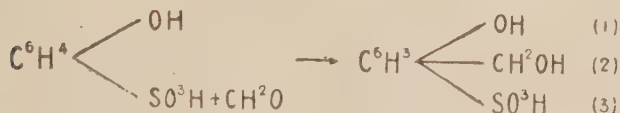
Le fléchissement de la courbe ascendante de neutralisation de l'acide paraphénolsulfonique que l'on

constate après une addition de 0 gr. 100 de potasse est provoqué par un complément plus lent de réaction et par l'action tensio-négative qu'exerce la potasse sur la tension superficielle. Cet effet devient d'ailleurs tout à fait remarquable après l'addition de 0 gr. 130 à 0 gr. 140 de KOH. La solution atteint alors des valeurs de tension supérieures à celles de l'eau.

Etude de la condensation du mélange sulfonique et du formol ⁽¹⁾

Les réactions chimiques susceptibles de se développer au cours de cette phase de la préparation des tanins artificiels dits synthétiques n'ont pas été bien précisées.

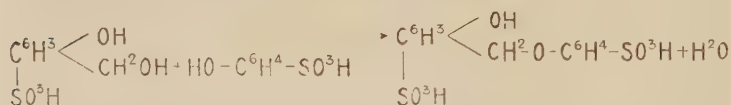
Il semble que la condensation peut s'effectuer de différentes façons, avec formation de produits différenciés : éthers-oxydes, éthers-sels, composés dérivés du diphenylméthane, etc... Si l'on admet tout d'abord une combinaison analogue à celle qui a lieu dans la préparation des bakélites, le formol se fixant sur l'acide sulfonique engendre une saligénine sulfonée.



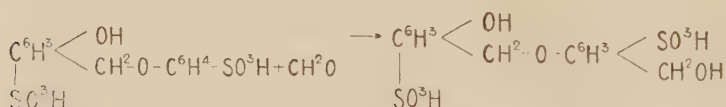
(1) L. Meunier et G. Vaney. — « La Tannerie », Gauthier-Villars, 1936.

Cette saligénine s'éthérifie ensuite avec une nouvelle molécule d'acide phénolsulfonique :

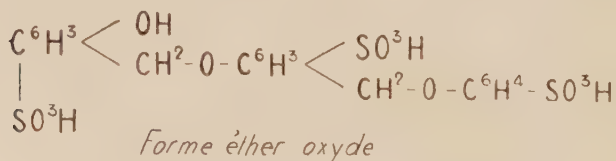
a) Formation d'éther-oxyde. — L'éthérification peut prendre le sens d'une formation d'éther-oxyde entre les groupements alcool et phénol, conformément à l'équation :



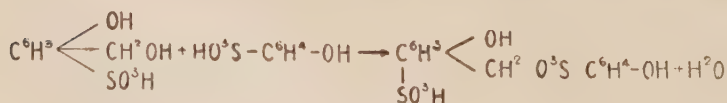
Ce composé réagit sur le formol pour donner un nouvel alcool.



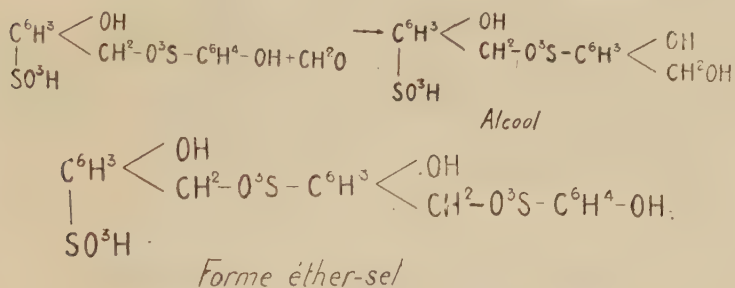
L'alcool s'éthérifie avec l'acide phénolsulfonique et il en résulte un produit condensé renfermant dans sa molécule trois noyaux phénoliques.



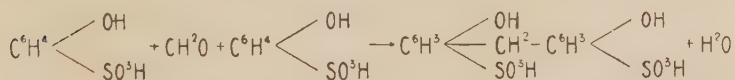
b) Formation d'éther-sel. — L'éthérification de la saligénine sulfonée par l'acide phénolsulfonique peut se traduire par la formation d'un composé éther-sel.



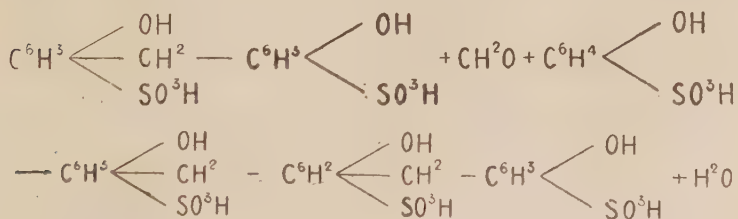
Ce composé réagit sur le formol puis sur l'acide phénol-sulfonique en donnant successivement :



c) Composés dérivés du diphenylméthane. — En dehors de l'union des molécules par voie d'éthérification, la condensation de l'acide phénolsulfonique avec le formol peut aussi s'effectuer suivant un troisième mode. Deux molécules d'acide phénolsulfonique peuvent entrer en combinaison avec une même molécule de formol et donner un acide phénolsulfonique dérivé du diphenylméthane.



Dans un tel produit, la capacité de combinaison du phénol-sulfonique avec le formol n'est pas épuisée ; une nouvelle condensation analogue peut prendre place :



et ainsi de suite.

D'après ce qui précède, la condensation peut donner lieu à trois sortes de composés présentant des différences de constitution très nettes.

Les propriétés des tanins synthétiques obtenus à partir du phénolsulfonique et du formol varieront donc suivant les conditions dans lesquelles est effectuée la condensation.

Mode opératoire utilisé pour le formolage du mélange sulfonique

Nous avons choisi, comme proportions pour cette condensation, une molécule-gramme de formol pour 2 de phénol, soit 100 gr. de phénol et 53,17 cc. de formol à 30 % de CH_2O .

Le mélange sulfonique, préparé avec l'acide à 83,4 % de SO_3 , est placé dans un bain-marie d'eau froide et agité mécaniquement.

Avec une burette, nous faisons couler goutte à goutte la solution de formol sur le liquide, tout en surveillant le débit, de façon à ce que la température ne s'élève pas au-dessus de 35° à 40°C .

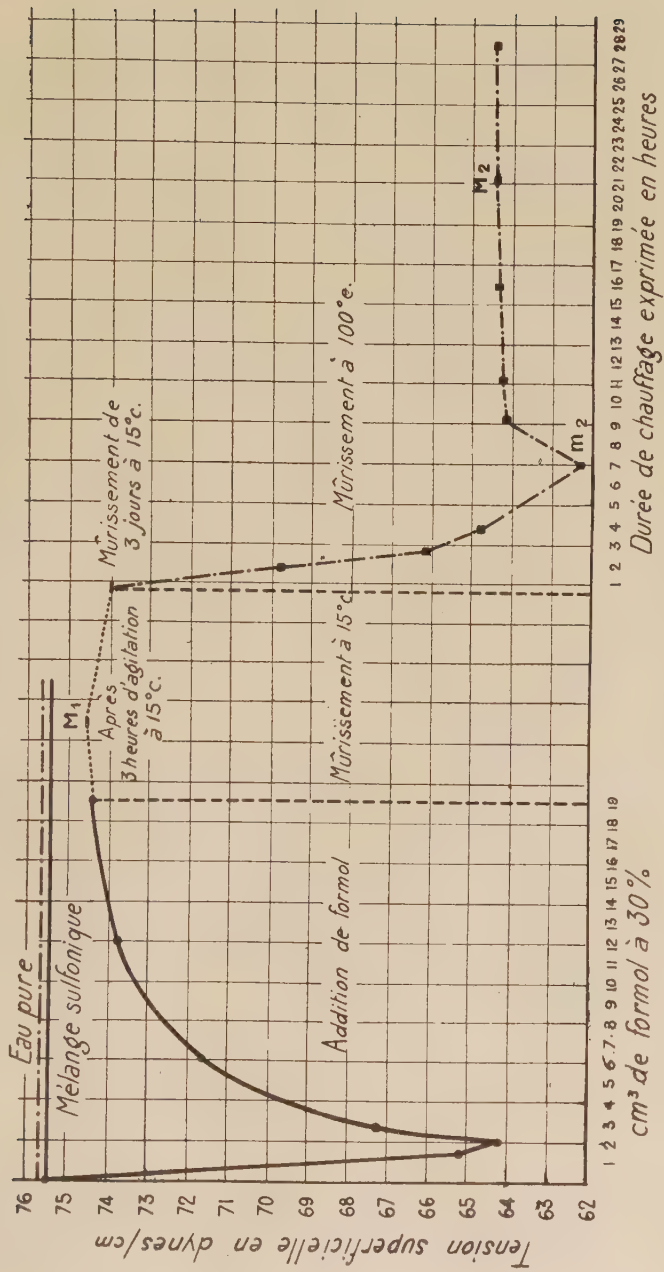
Après avoir ajouté la quantité totale de formol nécessaire, le produit est placé dans un poudrier émeri et soumis à l'agitation pendant trois heures. Il est laissé ensuite au repos pendant trois jours.

Après ce temps, pour étudier l'action de la chaleur, nous avons chauffé le produit obtenu au bain-marie d'eau bouillante pendant 21 heures.

Au cours de toutes ces opérations, de nombreux prélèvements ont été effectués et nous avons pris à

fig. III

Variations de la tension superficielle au cours du formolage
de l'acide paraphénolsulfonique



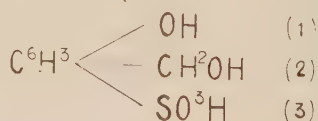
chaque stade la valeur de la tension superficielle. Les résultats obtenus sont représentés par la figure III.

La forme complexe de cette courbe montre la diversité des phases par lesquelles passe le produit au cours des opérations précédentes.

Dès l'addition des premières portions de formol, une brusque chute de tension superficielle se produit. Cette chute atteint un premier minimum d'une valeur de 64,3 dynes/cm. Ce chiffre correspond à une addition de formol de 2 cc.

La couleur du produit tire déjà vers le violet, tandis que la température tend à s'élever : le formol a donc réagi au moins partiellement. Il ne faut pas attribuer à la présence de formol libre cette brusque chute de température, attendu qu'une solution aqueuse de formol de concentration correspondante à 10^{-3} possède une tension superficielle supérieure à 74 dynes.

Pour qu'une chute aussi brutale de tension puisse se produire, il faut qu'il y ait formation d'un nouveau produit au sein du mélange et d'un produit comportant des groupements particulièrement tensio-actifs. La formation la plus probable du corps réalisant le mieux ces conditions semble être la saligénine de formule :

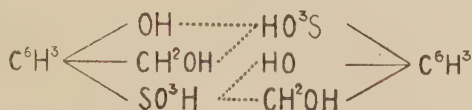


Ce corps se formerait dans la première partie de la courbe à l'état libre et devrait sa forte tensio-acti-

tivité à son groupement — OH phénolique et, d'avan-
tage, à son — OH alcoolique ; on remarque, en effet,
généralement, que les corps à fonction alcool attein-
nent des valeurs de tension nettement plus basses
que les composés phénoliques.

En dépassant le premier minimum, la courbe re-
monte brusquement ; simultanément, l'on peut re-
marquer que le liquide devient plus visqueux.

L'ascension brusque de tension que nous consta-
tons peut faire admettre l'immobilisation des grou-
pements tensio-actifs simplement par le voisinage des
groupements sulfoniques



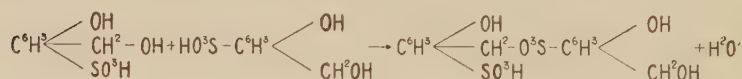
sans qu'il y ait forcément estérification, car le pH des
liqueurs ne varie pas au cours de cette période.

Après avoir atteint le maximum M_1 , par un simple
mûrissement, nous constatons un nouvel abaissement
de la tension superficielle. Par chauffage à 100° , cette
chute devient bien plus marquée. Après 7 heures, la
courbe arrive à un minimum très accusé d'une va-
leur de 62,2 dynes/cm. Nous pensons que deux phé-
nomènes favorables à l'abaissement de la tension su-
perficielle se superposent à ce moment :

1° une libération de groupements tensio-actifs
préalablement neutralisés ;

2° une condensation des molécules de saligénine.
Sous le simple effet du temps et de la chaleur, il
se forme un nouveau produit ayant des pôles tensio-

actifs libres. Le premier composé semblerait être une forme éther-sel résultant de la condensation de deux molécules de saligénine suivant la formule :



Ce qui semble militer en faveur de ce cas est la constatation d'une augmentation d'une unité de pH, par blocage de groupement SO^3H .

Le composé en C^{12} ainsi obtenu se condense avec une nouvelle molécule de saligénine pour donner un composé en C^{18} et ainsi de suite.

On conçoit dans ces conditions que la partie descendante de la courbe correspond à la formation, par exemple, du composé en C^{12} ; mais, lorsque la condensation augmente en C^{18} , C^{24} , etc..., la tensio-activité des oxhydriles alcooliques diminue et l'on constate une élévation de la courbe en M_2 ; celle-ci devient une droite lorsque la condensation est achevée.

QUATRIEME PARTIE

CHAPITRE I

ETUDE DE LA TENSION SUPERFICIELLE DES SOLUTIONS DE GELATINE

Travaux antérieurs

En 1906, Zlobicki ⁽¹⁾ constate un faible abaissement de la tension superficielle de l'eau par l'introduction de gélatine.

Bogue ⁽²⁾ s'aperçoit qu'il y a, au point isoélectrique de la gélatine, formation intense de mousse bien que, théoriquement, ce soit un maximum de tension superficielle que l'on doive trouver. Johlin ⁽³⁾, sur la gélatine, et L. de Caro avec H. Laporta ⁽⁴⁾, sur d'autres protéines, font la même constatation.

O. Gerngross et E. Gœbel ⁽⁵⁾ remarquent que la gélatine pure abaisse très peu la tension superficielle

(1) Zlobicki. — *Bull. Académie Sc. Cracovie*, 388 (1906).

(2) R.-H. Bogue. — *J. Ann. Chem. Soc.*, 44, 1343 (1922).

(3) M. Johlin. — *J. Rhys. Chem.*, 29, 271 (1923).

(4) L. de Caro et H. Laporta. — *Chem. Sbl.*, 1929, II, 3144.

(5) O. Gerngross et E. Gœbel. — *Chemie und Technologie der Leim- und Gelatine-Fabrication* » (1933).

et pensent que ce sont les impuretés, plus que la protéine elle-même, qui sont tensio-actives.

Quelques valeurs de la tension superficielle des solutions de gélatine sont encore données dans certaines tables, mais elles ne font ressortir aucune conclusion intéressante et ne permettent pas de dégager une processus physico-chimique quelconque.

Partie expérimentale

Pour exécuter notre travail dans des conditions expérimentales rigoureuses, il s'imposait de préparer, tout d'abord, une gélatine pure, aussi déminéralisée que possible.

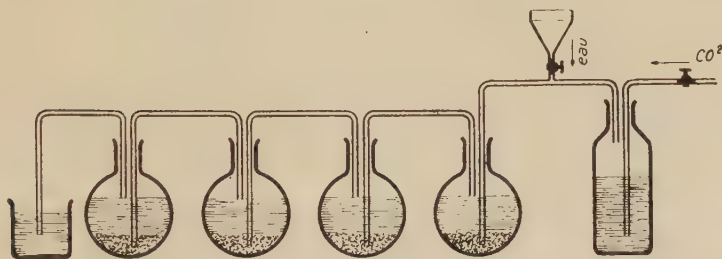
Nous avons atteint ce résultat par une méthode très simple, due à Meunier et Chambard ⁽⁶⁾. Ce procédé consiste essentiellement à éliminer les sels minéraux, et tout particulièrement les sels de chaux et de magnésie, par diffusion prolongée dans l'eau saturée de gaz carbonique et fréquemment renouvelée.

Nous avons opéré de la façon suivante :

150 gr. de gélatine « pure », en poudre (Coignet), sont répartis dans 4 ballons de 1.000 cc. en verre Pyrex. Ces ballons sont reliés entre eux par des tuyaux en caoutchouc qui permettent de les agiter avec plus de facilité. Entre la bombe de gaz carbonique et le premier ballon, est interposé un flacon laveur contenant de l'eau bidistillée. Les ballons sont remplis eux-mêmes aux trois quarts de cette

(6) Meunier et Chambard. — *J. Inter. Soc. Leather Trades Chem.*, p. 23, 510 (1925).

eau, qui est saturée périodiquement de gaz carbonique. Toutes les trois heures, on change partiellement le liquide en faisant arriver deux litres d'eau bidistillée par l'entonnoir placé au-dessus du premier ballon.



Dans le liquide recueilli à la sortie de tout le système, on suit la disparition progressive de la chaux au moyen de l'oxalate d'ammonium.

Après dix jours de ce traitement, la teneur en cendres de la gélatine obtenue était comprise entre 0,070 et 0,075 %.

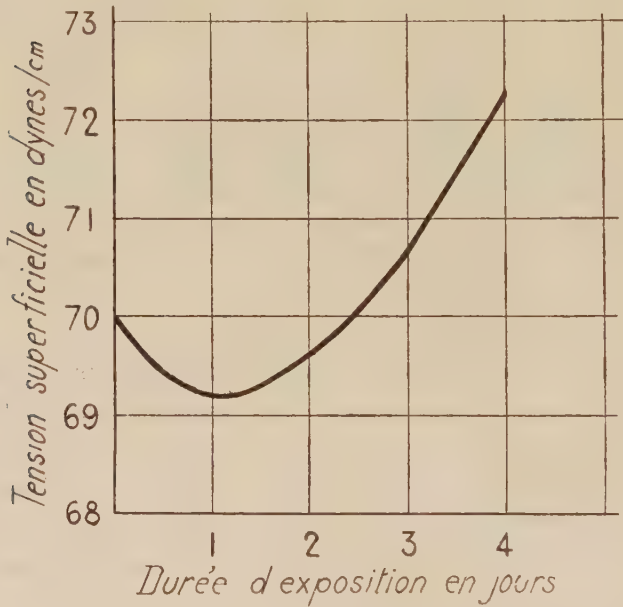
Une solution mère de gélatine a été alors préparée à une concentration de $3 \cdot 10^{-3}$ et divisée en deux. Une partie a été exposée pendant 4 jours à l'action des rayons ultra-violets tandis que nous utilisions immédiatement l'autre portion à la lumière diffuse.

Influence des rayons ultra-violets sur les solutions de gélatine déminéralisée

Après deux heures d'exposition aux rayons ultra-violets, nous avons pu constater, comme l'avaient déjà indiqué Meunier et Grignard, l'apparition de flocu-

lations isoélectriques. Cette floculation a augmenté avec le temps et nous avons suivi ces variations au tensiomètre.

La courbe ci-contre représente les résultats de tension superficielle obtenus pour une durée totale d'exposition de 4 jours.



La solution la plus irradiée a été ensuite soumise à la centrifugation. Nous avons d'abord centrifugé à 4.200 tours pendant un quart d'heure, puis la partie supérieure du liquide a été décantée. Les parties solides ont été lavées et soumises à une seconde centrifugation à 10.000 tours pendant dix minutes. Nous avons répété encore deux fois cette dernière opération et nous avons pris la tension superficielle du

liquide contenant les floculations isoélectriques. Nous avons trouvé sensiblement la valeur de l'eau, soit 75,5. Ce liquide, après dessiccation, a fourni une gélatine ne donnant plus que 0,028 % de cendres.

Observation sur la gélatine déminéralisée

Graham signale le premier que si l'addition d'une quantité importante d'électrolytes à une solution colloïdale provoque une floculation, leur élimination complète produit également ce même phénomène.

Boutaric ⁽⁷⁾, Northrop et Kuntz ⁽⁸⁾ font des constatations analogues.

Danella Straup ⁽⁹⁾ pratique un fractionnement qu'elle effectue sur des solutions de gélatine progressivement déminéralisée, à une concentration de 0,88 %, aux températures de 25°, 15° et 7° après stérilisation pendant 10 minutes à 80° C. Elle trouva dans ces fractions de gros agrégats moléculaires, de structure bien définie, et supposa que ces constituants de la gélatine différaient entre eux par leur masse plus que par leur constitution chimique. Ces agrégats représenteraient différents degrés d'association entre des molécules de structure identique, ou très voisine.

Quel peut être l'état d'une telle gélatine chimiquement pure et insoluble ? Il est possible d'admettre

(7) Boutaric. — Conférence faite au Laboratoire de Microbiologie de la Faculté de Pharmacie de Nancy, fasc. IV (1931).

(8) Northrop et Kuntz. — *J. Phys. Chem.*, 35, 182 (1931).

(9) Danella Straup. — *J. of Gener. Physiology*, 14, 643, 661 ; 5, 1931, 14, 643 ; 2, 1931.

que, par déminéralisation, la gélatine ait une tendance marquée à la cristallinité.

Dans la gélatine déminéralisée, on a affaire à des ions amphotères (zwitter-ions) ⁽¹⁰⁾, dont les pôles se neutralisent entre eux. Nous avons alors des molécules du type :



Toutes les charges électriques sont ainsi entièrement neutralisées, ce qui est nécessaire pour permettre à la floculation de se produire.

S'il n'y a pas de charge, c'est-à-dire si le corps est isoélectrique, de chaque rencontre des molécules il doit en résulter leur union et il y a tendance à la floculation totale. Au contraire, si toutes les molécules possèdent une charge électrique de même signe, les chocs n'amèneront, en général, aucun résultat, ces molécules ayant tendance à se repousser.

En résumé, nous pouvons admettre qu'une gélatine déminéralisée ne possède aucune charge active, c'est de la gélatine isoélectrique et, en conséquence, insoluble. Elle a une tendance marquée à la cristallinité.

(10) Bjerrum. — *Z. physiol. Chem.*, 104-147 (1923).

CHAPITRE II

INFLUENCE DE L'ADDITION D'ELECTROLYTES SUR LA TENSION SUPERFICIELLE DES SOLUTIONS DE GELATINE

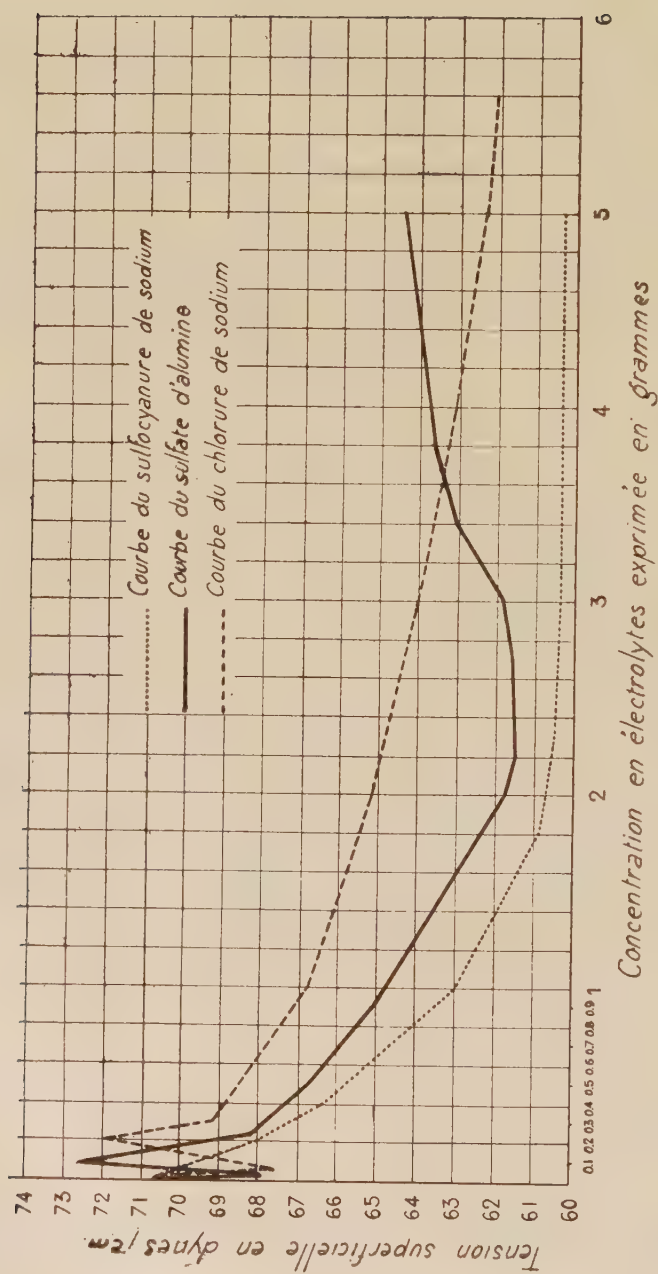
Nous avons étudié l'influence de quantités croissantes de chlorure de sodium, de sulfate d'alumine, de sulfocyanure de sodium, de soude caustique et d'acide chlorhydrique sur des solutions de gélatine déminéralisée à une concentration de 3.10^{-3} .

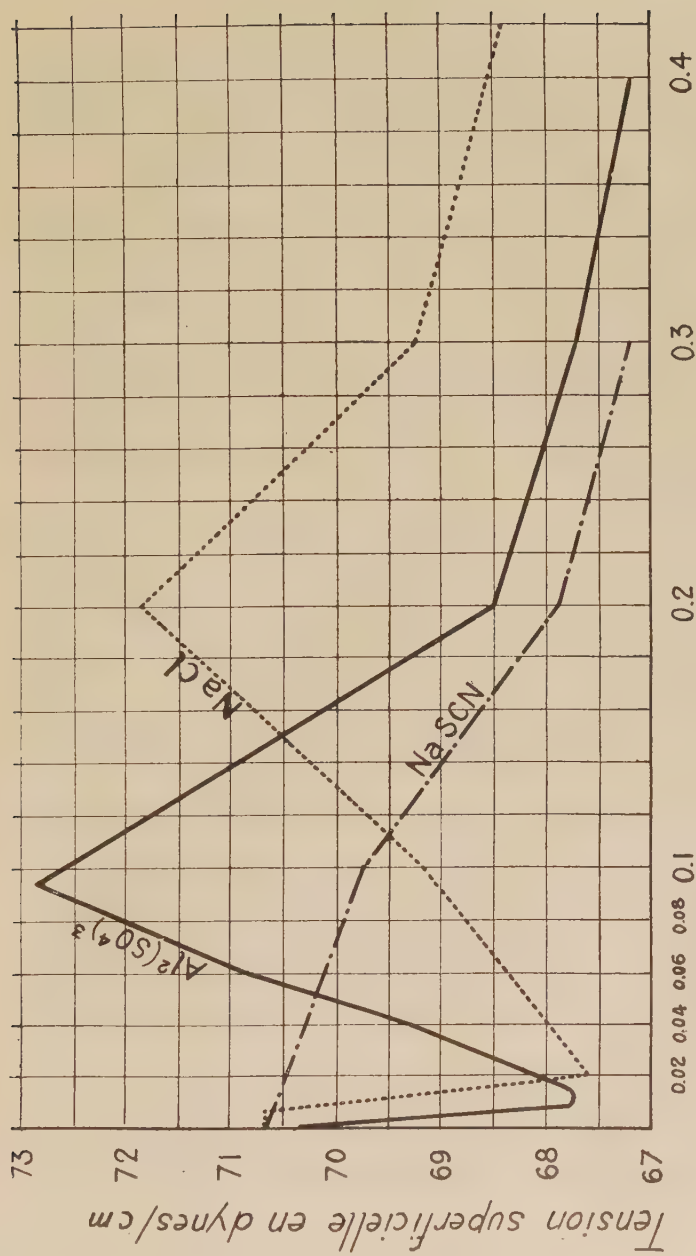
Nous avons opéré de la façon suivante : les cristallisoirs qui servaient pour nos mesures de tension superficielles recevaient chacun 15 cc. de la solution de gélatine. Nous introduisions ensuite un nombre croissant de gouttes de la solution du sel à étudier ; au maximum dix gouttes. Jusqu'à ces proportions, l'effet de la dilution était beaucoup trop faible pour que nos essais puissent être faussés de ce fait (1).

Après un repos d'une nuit, nous prenions la tension superficielle du liquide.

Nous avons exprimé nos résultats en donnant la concentration en sel pour 15 cc. de solution contenant 0,005 gr. de gélatine.

(1) Le chlorure de sodium pour les fortes concentrations était pesé directement dans les cristallisoirs avant l'introduction de la solution de gélatine.





Les tableaux précédents représentent les variations de la tension superficielle que nous avons obtenues par l'addition de chlorure de sodium, de sulfate d'alumine et de sulfocyanure de sodium.

Comme on le constate, l'effet du sulfate d'alumine se fait sentir beaucoup plus tôt que celui du chlorure de sodium et l'élévation de la tension superficielle du liquide est plus marquée. Pour la solution contenant des proportions croissantes de sulfocyanure de sodium, la courbe ne présente pas de point de rebroussement et accuse une chute régulière de tension superficielle.

Dans les deux premiers cas, nous avons essayé de faire des mesures de viscosité, mais en raison de la grande dilution à laquelle nous étions obligé d'opérer pour nous maintenir dans les mêmes conditions expérimentales, les variations obtenues ont été extrêmement faibles ; malgré cela, nous avons tendance à croire que la courbe de viscosité doit être de forme aussi irrégulière que celle de la tension superficielle.

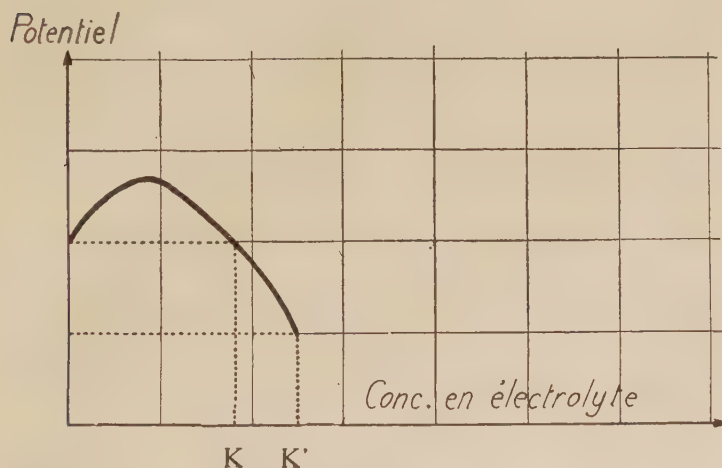
Nous avons fait des essais analogues aux précédents, mais en additionnant les solutions de gélatine, de soude et d'acide chlorhydrique. Dans les deux cas, le minimum de la tension superficielle a été reporté aux régions extrêmes du pH qui n'ont pu, de ce fait, être mesurées.

Du côté acide, nous avons ramené ce minimum graduellement vers le pH 5,1 par l'addition de quantités croissantes de sel, et diminution parallèle d'acide

chlorhydrique. Nous avons pu constater, de façon certaine, que ce minimum de tension superficielle pouvait, par l'addition de sel, être obtenu pour n'importe quel pH. C'est d'ailleurs une étude qui demande à être reprise et complétée.

**Etude de la courbe des tensions superficielles
en fonction de la concentration en électrolytes**

Krulyt ⁽²⁾, en étudiant l'influence des électrolytes sur le potentiel de la couche double des particules, constata que de petites quantités de sel de potassium



déterminaient d'abord une augmentation de valeur de ce potentiel, puis, la concentration de sel croissant, le potentiel atteignait un maximum pour dimi-

(2) Krulyt. — *Rev. Gén. des Colloïdes*, 1928, t. 22, p. 118.

nuer ensuite et atteindre une valeur critique K' à laquelle se produisait la coagulation.

Pour toutes les concentrations en électrolytes inférieures à K , la stabilité du sel est supérieure à celle de la dispersion dans l'eau pure. Pour les concentrations en électrolytes comprises entre K et K' , le sol est moins stable que lorsqu'il est dans l'eau pure.

Ceci peut s'expliquer de la façon suivante ⁽³⁾ : lorsque des micelles adsorbent en dose massive des ions dont la charge est opposée à celle qu'elles possèdent, il peut en résulter une diminution des forces répulsives et, par conséquent, une tendance à l'agglutination des micelles. Mais, lorsque celles-ci sont en présence de traces d'électrolytes, les quelques ions qu'elles fixent ne modifient pas sensiblement la charge, ces ions peuvent alors pénétrer lentement à l'intérieur de l'édifice micellaire en le modifiant et en lui donnant une structure différente, qui correspond en général à une plus grande stabilité.

De ces résultats, nous pouvons rapprocher ceux obtenus par M. Lesbre ⁽⁴⁾, qui constate l'effet peptisant des électrolytes sur certaines solutions de matières colorantes colloïdales lorsqu'ils interviennent en faibles quantités.

Neuschloss ⁽⁵⁾ signale que l'addition des sels les plus divers a pour effet d'élever la tension superficielle des solutions de lécithine jusqu'à un certain maximum, puis au fur et à mesure que la concentra-

(3) Boutaric. — *Loc. cit.*

(4) M. Lesbre. — *Thèse de Doctorat*, p. 103, Lyon, 1931.

(5) *Pflüger's Arch.*, 181, 1920, p. 17 ; 187, 1921, p. 136. — *Koll. Zeitschr.*, 27, 1920, p. 294.

tion en électrolyte augmente, il y a chute de tension-activité. Ces résultats sont, sur certains points, en contradiction avec la théorie de Dubrisay ⁽⁶⁾. Cet auteur pense que la présence d'électrolytes diminue la solubilité de nombreuses substances organiques de masses moléculaires élevées, augmente l'adsorption de ces substances, et, par suite, réduit la tension superficielle des solutions.

Ces premiers éléments que nous venons de rassembler vont nous permettre d'interpréter la première partie descendante de nos courbes.

Nous partons d'une gélatine déminéralisée, solide, ne possédant pas de charge électrique (isoélectrique). Nous introduisons un électrolyte ; l'équilibre se rompt aussitôt et nous assistons à une dispersion des floculations, c'est-à-dire à une peptisation. Alors que nous mesurons la tension superficielle du liquide intermicellaire à peu près pur, le solvant, par la peptisation des agglomérats, subit de plus en plus l'influence des molécules de gélatine libérées. Cet effet tensio-actif est d'autant plus marqué que par minéralisation, la protéine prend la charge de son milieu (positif dans l'eau distillée additionnée de sel neutre) qui tend à disperser les molécules, et cela jusqu'à un maximum de peptisation qui se traduit par un minimum de tension superficielle.

La courbe remonte ensuite. Il semble que cette élévation de tension superficielle soit due à l'action coagulante de doses plus accusées d'électrolytes. Il est normal que la tension superficielle tende de nouveau

(6) Dubrisay. — Etudes de chimie capillaire. (*Congrès des Sociétés Savantes*, Rouen, 1926).

à reprendre la valeur du liquide intermicellaire. Le premier minimum de tension superficielle serait donc un équilibre entre les deux effets que nous venons de signaler :

1° effet peptisant de faibles quantités d'électrolytes ;

2° effet coagulant de quantités plus importantes.

Si nous augmentons encore la quantité d'électrolytes, nous avons de nouveau une action dispersante. Nous avons mis ce phénomène en évidence en plongeant des feuilles de gélatine dans des solutions de chlorure de sodium à des concentrations croissantes. Nous avons obtenu une courbe de gonflement qui a atteint un maximum pour des concentrations en sel proches de la saturation ; d'ailleurs la gélatine, dans une solution saturée, était presque totalement dissoute, sans agitation, après 24 heures seulement de contact.

Il faut rapprocher ces faits des travaux de von Weimarn qui a réussi à produire une soie « artificielle » en dissolvant des déchets de soie naturelle dans des solutions contenant de fortes proportions d'électrolytes.

Le second maximum de tension superficielle serait le lieu d'équilibre entre l'action d'abord coagulante, puis dispersante, des électrolytes. Il est intéressant de constater sur nos courbes que cette dernière action est prépondérante pour le sulfocyanure de sodium, ce qui est en accord complet avec les études de Hofmeister (7) sur la série lyophile.

(7) F. Hofmeister. — *Arch. exp. Path. u. Pharm.*, t. XXIV, p. 247, 1885 ; t. XXV, p. 1, 1888-1889 ; t. XXVII, p. 395, 1890 ; t. XXVIII, p. 210, 1891.

CHAPITRE III

ACTION DIASTATIQUE SUR LA TENSION SUPERFICIELLE DES SOLUTIONS DE GELATINE

Nous avons utilisé des solutions de gélatine en perles, Coignet, extra-pure. La diastase qui a été employée est la Pancréatine « Codex ».

Les solutions de gélatine à une concentration de 3.10^{-3} sont additionnées de 5 mgr. de diastase par gramme de gélatine. Elles sont ensuite portées dans une étuve électrique réglée à 40° C. Nous faisons de temps en temps des prélèvements et prenons sur ces échantillons la valeur de la tension superficielle. Alors que nous pensions trouver une courbe ascendante, nous trouvons que cette diastase provoque, au contraire, une chute graduelle de la tension superficielle. Nous avons, en effet, obtenu les chiffres suivants :

Temps en heures	Tension superficielle
0	68
4	67,8
25	67
35	66,5
44	66,5
73	66,5

La tension superficielle s'abaisse au fur et à mesure que la peptisation se poursuit. Nous pouvons rapprocher de ces résultats le fait que les gélatines commerciales possèdent des valeurs de tension superficielle d'autant plus basses qu'elles sont plus peptisées par hydrolyse.

RESUME ET CONCLUSIONS

A. — Dans l'étude théorique de l'arrachement d'un film liquide, nous avons vu que la viscosité superficielle peut gêner considérablement les mesures de tension superficielle des solutions concentrées.

B. — 1° Les solutions tannantes possèdent, dans la plupart des cas, une tensio-activité propre.

2° La polymérisation des molécules tannantes par oxydation ou addition d'électrolytes influe de façon très sensible sur la tensio-activité de ses solutions.

3° Certains tanins végétaux contiennent des corps éminemment tensio-actifs, comme la saponine. La concentration en saponine décroît de la partie extérieure de l'aubier vers le bois de cœur.

4° La présence dans les solutions tannantes usagées d'acides organiques et de leurs sels n'influe que très légèrement sur la tension superficielle du milieu.

5° Le pouvoir tensio-actif d'une solution tannante ne paraît pas devoir être en relation avec son pouvoir tannant.

6° En général, le pouvoir moussant des solutions tanniques n'est pas lié avec la tension superficielle de façon étroite. La tension superficielle est peut-être un facteur influent, mais non déterminant dans la formation des mousses.

C. — 1° Il est possible de suivre la marche de la sulfonation d'un phénol par des mesures de tension superficielle. Celle-ci tend à se rapprocher de la valeur de l'eau au fur et à mesure que la combinaison phénol-acide sulfurique progresse.

2° Au cours de la neutralisation de l'acide phénol-parasulfonique, la tension superficielle nous a permis de déterminer trois stades :

- 1) neutralisation de l'acide sulfurique libre ;
- 2) neutralisation du groupement sulfonique ;
- 3) formation d'un phénate parasulfonate de potassium.

3° Les points de rebroussement observés sur la courbe de tension superficielle de la condensation formol-acide paraphénolsulfonique nous ont permis de déterminer le processus chimique et physico-chimique du phénomène.

D. — 1° Nous avons suivi dans les solutions de gélatine déminéralisée la formation des floculations isoélectriques sous l'influence des rayons ultra-violet.

2° Nous avons étudié l'influence des doses progressives dans ces mêmes solutions de NaCl , $(\text{SO}_4)^3\text{Al}^2$, NaSCN , NaOH et HCl .

Ces essais ont mis en évidence sur les solutions de gélatine déminéralisée :

- a) l'influence peptisante de traces d'électrolytes ;
- b) les effets coagulants de proportions plus élevées ;

c) l'action dispersante de fortes quantités d'électrolytes.

3° Nous avons examiné la variation de la tension superficielle des solutions de gélatine lorsqu'on les soumet à l'hydrolyse diastasique.

DEUXIÈME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Propriétés physiques et mécaniques de la Laine

Lu et accepté :

LES MEMBRES DU JURY,
L. MEUNIER.
M. LEMARCHANDS
M. AUMERAS.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ
DES SCIENCES DE LYON,
DOUIN.

Vu et permis d'imprimer

LYON, le 18 juin 1944.

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ
POUR LE RECTEUR ET PAR DÉLÉGATION :

Le Vice-Président du Conseil de l'Université,
GARRAUD.

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	7
------------------------	---

INTRODUCTION	9
------------------------	---

PREMIERE PARTIE

<i>Chapitre premier.</i> — Mesure de la tension superficielle	13
---	----

<i>Chapitre II.</i> — Méthode générale de travail	27
---	----

DEUXIEME PARTIE

Application de la mesure de la tension superficielle aux solutions tannantes végétales	37
--	----

TROISIEME PARTIE

Etude de la marche de la sulfonation du phénol ordinaire par la tension superficielle	51
---	----

QUATRIEME PARTIE

<i>Chapitre premier.</i> — Etude de la tension superficielle des solutions de gélatine	67
--	----

<i>Chapitre II.</i> — Influence de l'addition d'électrolytes sur la tension superficielle des solutions de gélatine	73
---	----

<i>Chapitre III.</i> — Action diastatique sur la tension superficielle des solutions de gélatine	81
--	----

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	83
---------------------------------	----

IMPRIMERIE
BOSC FRÈRES, M. & L. RIOU
42, QUAI GAILLETON, 42
LYON

